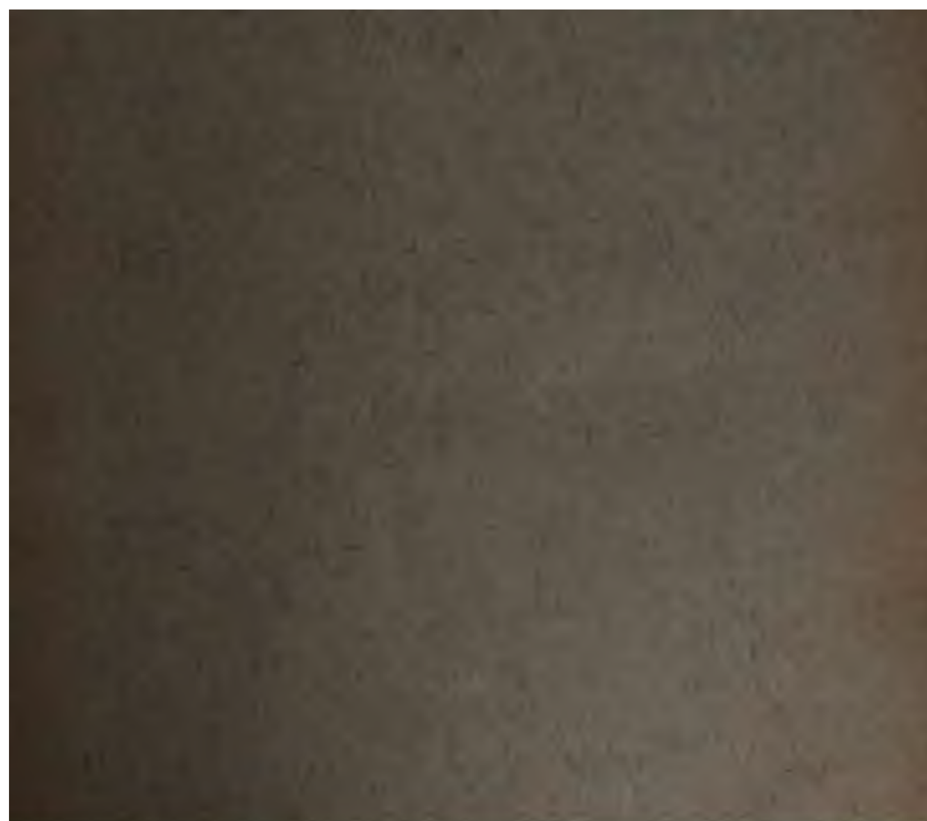




Rudolf von Wagner's

JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Gewerbestatistik

für das Jahr

1881.

Fortgesetzt

von

Dr. Ferdinand Fischer.

XXVII. oder Neue Folge XII. Jahrgang.

Mit 267 Abbildungen.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1882.

Vorwort.

Der vorliegende Band des Jahresberichtes zeigt gegen früher in einigen Theilen eine veränderte Anordnung. Namentlich sind die organischen Farbstoffe von der 6. Gruppe getrennt und mit den übrigen organischen Präparaten in der 3. Gruppe vereinigt, die unorganischen Verbindungen der letzteren aber in die 2. Gruppe versetzt. Einige andere Abweichungen in der Anordnung ergaben sich von selbst und dürften wesentlich zur Erleichterung der Uebersicht beitragen.

Um den in der Technik stehenden ältern Herren den Uebergang von der alten zu der neuen Schreibweise der chemischen Formeln zu erleichtern, wurden den neuen Formeln meist die alten (Cursivschrift) beigefügt. Bei den Literaturangaben wurden die mit Abbildungen versehenen Quellen mit einem Stern (*) versehen.

Der von einer Seite ausgesprochene Wunsch, den Jahresbericht mit Figurentafeln zu versehen, konnte leider nicht erfüllt werden, da die Herstellung der Zeichnungen und lithographirten Tafeln nicht nur die Kosten des

Jahresberichtes erheblich steigern, sondern auch das Erscheinen desselben verzögern[1]) und die Handlichkeit vermindern würde. Es mussten daher die Textfiguren beibehalten werden, doch wurde auf die Herstellung derselben möglichste Sorgfalt verwendet.

Der Verfasser.

1) Das etwas spätere Erscheinen des vorliegenden Bandes wurde durch eine schwere Erkrankung des Verfassers am Typhus veranlasst.

Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

(Seite 1—157.)

Jahresberichtes erheblich steig... scheinen desselben verzögern... mindern würde. Es muss... behalten werden, doch ... möglichste Sorgfalt ...

... des Gusseisens, ... Ferguizin ... ten zur Herstellung ... Ladewig. A ... der Sohle, nach A. Le... der Uni... ... Reibel... ...delprocess, nach Heisler ... ...ndberg 34. | P. Helfen... ...stabeisen in Stahl durch den ... 35. | Stahlerzeugung nach ...eitige Herstellung von Stahl ...ss. verbirnen, nach H A Holley, ... P. M. Justice und Rheinische ...sserbirne, nach G. E. Dering 37. ... Stoffe in die Bessemerretorte, nach ...ofutter, nach O. Jungmann und H. ... von 37. | Desgl. nach E. Andre und A. ... Bergwerks- und Hüttenverein und Rhei... ...erung des Eisens, nach F. Fischer 40. ... für den basischen Process, nach A. L. ...es Roheisens, nach Pink und Massenez 41. Tunner 47. | Desgl. nach Ehrenwerth, P. ... Basischer Process, nach Thomas 48. | Ent... nach P. Kupelwieser 49. | Desgl. nach R. Aker... ... Desgl. nach G. Moreau und Helmholz 56. ... Stahlfaçonguss, nach Asthöver 57. Her... ..., nach Whitworth, Thompson und C. W. Sie... ..., nach A. Tamm, W. Richard, F. Müller und ... von Stahl, nach Höfer, Schmidt und Bennert 59. ... Walzen von Eisen und Stahl, nach E. Blass, R. M. ... 59 | Desgl. nach F. Braune 60. | Walzwerk, nach ... Schweissmittel, nach J. Lafitte 60. | Einfluss der Tem... ... Widerstandsfähigkeit des Eisens, nach Streckert, Roelker ... Classification von Eisen und Stahl, nach dem Verein ... ...tenleute, nach L. Tetmayer und Deshayes 60. ... nach R. Hofmann 61. | Manganhochofen, nach A. ... Einfluss des Mangans auf die Festigkeit des Eisens, nach ... Eisenmanganlegirungen, nach Finkener und Spangen-...

... Herstellung von hämmerbarem Nickel, nach J. Gar... ... nach H. Wiggin 69. | Verfahren zum Schweissen von ... und Kobalt, nach Fleitmann 69.

... Herstellung von Aluminium, nach A. Berthaut 70. | Desgl. ... Lauterborn und Howard 70.

... Kupferbergbau, nach A. Ivan 70. | Kupfererzablagerungen, ... d'Ubey und Wadsworth 70. | Krönkit, nach Domeyko 70. ... des Kupfers, nach Vivian und A. Hauch 71. | Kupfer in Japan, ... 71 | Verarbeitung der Kupferglanze, nach A. L. Doucet ... ...haltung des Kupfererze, nach Henderson 71. | Schmöllnitzer ... nach ... Schenk 71 | Hydrometallurgie des Kupfers, nach ... 71 | Dichte Kupfergüsse, nach S. Walker 72. | Raffination ... nach A. Hering 72 | Raffiniren von Kupfer in der Bessemer-... ... Manhès 72

... nach ... 73 | Erze von Leadville 73. | Blei und Zinn ... nach ... 73 | Hüttenwesen Freibergs, nach C. Ca... ... und Silberwerke Silberleithen, nach Isser 74. | Schem-... ... nach ... 74 | Kuhlung der Pilz'schen Bleierz-...

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

(Seite 158—380.)

IV. Gruppe.

Glasfabrikation, Thonindustrie, Cement, Mörtel und künstliche Steine.

(Seite 459—563.)

VI. Gruppe.

Chemische Technologie der Faserstoffe.

(Seite 860—905.)

VII. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

(Seite 906—980.)

VIII. Gruppe.

Chemische Technologie der Brennstoffe.

(Seite 980—1054.)

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

Eisen.

A. Roheisen und Nebenprodukte.

I. *Eisenerze, Probiren und Reinigen derselben, Eisen- und Schlackenanalysen.*

v. Groddeck[1]) bespricht die Erzgänge bei Lintorf, — Tecklenburg[2]) die Bohnerze in Rheinhessen, vorwiegend in geologischer Hinsicht, — A. Hartmann[3]) das Vorkommen hochmanganhaltigen Rotheisensteins in den Diabasen von Herborn, Nassau; die Hauptmasse des Erzes enthält im Durchschnitt etwa 27 Proc. Eisen und 16 Proc. Mangan, dabei selten über 0,1 Proc. Phosphor. — J. B. Schober[4]) hat die Amberger Erze untersucht. Eine Durchschnittsprobe von Brauneisenstein aus einer Förderung von 28,000 Hektoliter klarer Erze enthielt:

Eisenoxyd	71,321	= 49,924 Eisen.
Mangansuperoxyd	0,608	= 0,362 Mangan.
Thonerde (an Kieselsäure gebunden)	2,929	
Phosphorsäure	1,980	= 0,860 Phosphor.
Kieselerde (frei und gebunden)	12,821	
Hydratwasser des Eisenoxyds	9,706	
Organische Stoffe und an Thon gebundenes Wasser	0,600	
	99,965	

Eine Durchschnittsprobe von Stufferzen:

Eisenoxyd	87,621	= 59,330 Eisen.
Mangansuperoxyd	0,350	= 0,221 Mangan.
Phosphorsäure	1,023	= 0,446 Phosphor.
Wasser	9,165	
Unlösliches (Kieselerde)	1,841	
	100,000	

1) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1881 p. 201.
2) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1881 p. 210.
3) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 158.
4) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1881 p. 271.

Das Mengenverhältniss zwischen Stufen und klaren Erzen dürfte wie 1 : 9 sein. Unter Zugrundelegung dieses Verhältnisses sowie der aufgeführten Analysen der Durchschnittsproben stellt sich die Zusammensetzung des Brauneisensteins im ganzen wie folgt heraus:

Eisenoxyd	73,0 =	51,5 Eisen.
Mangansuperoxyd	0,5 =	0,3 Mangan.
Phosphorsäure	1,8 =	0,8 Phosphor.
Wasser	10,3	
Unlösliches (Bergart)	14,4	
	100,0	

Bauschinger[1]) führt aus, dass aus den Amberger Erzen nicht blos gutes und brauchbares Giesserei-Roheisen, namentlich auch zu Zwecken des Maschinenbaues u. dgl., sondern mittels des neuen basischen Processes (S. 40) auch Flussstahl und Flusseisen erzeugt werden können von einer Qualität, dass sie zur Herstellung von Eisenbahnmaterial aller Art, von Schienen, Achsen, Bandagen, Kesselblech und eisernen Schwellen anzuwenden sind.

Die Eisenerzablagerung von Lothringen-Luxemburg und ihre Bedeutung für die Eisenindustrie besprechen A. Jäger[2]) und Th. de Röbe[3]).

Magneteisenstein von Grenzgrund in Oesterr. Schlesien, untersucht von M. Lill[4]):

Eisenoxyduloxyd	72,85	Eisen 57,05
Eisenoxyd	6,14	
Zinkoxyd	1,79	
Antimon	0,02	
Blei	Spur	
Schwefel	0,08	
Thonerde	3,13	
Kalk	4,40	
Magnesia	2,26	
Phosphorsäure	0,12	Phosphor 0,052
Kohlensäure	2,10	
Quarz und geb. Kieselsäure	6,20	
	99,09	

J. S. Newberry[5]) erörtert die geologischen Verhältnisse der amerikanischen Eisenerze.

Der Röstofen für Eisenerze von Westmann[6]), welcher in Schweden allgemein eingeführt ist, wird durch die Gichtgase des Hochofens geheizt. Er hat einen 9,5 Meter hohen Schacht, einen unteren Durchmesser von 3 Meter und eine Gicht von 1,5 bis 2 Meter Weite. 4 kleinere, seitlich angebrachte Essen führen die Verbrennungs-

1) Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1881 p. 105.
2) Eisen und Stahl 1881 p. 138 und 171.
3) Revue univ. des mines 9 p. 533; Génie civ. 1881 p. 97.
4) Berg- und hüttenm. Jahrb. Leoben 1881 p. 30.
5) Engin. and Min. Journ. 31 p. 286 und 298.
6) Génie civ. 1881 p. *145; Dingl. Journ. 240 p. *291.

produkte ab und vereinigen sich in einer gewissen Höhe zu einem einzigen Schornsteine. Die Mitte der Gicht wird dadurch behufs Einstürzung der Beschickung frei gehalten. Das Begichten geschieht selbstthätig mittels eines Wagens, welcher auf einer schiefen Ebene läuft und durch ein über eine Seilscheibe gelegtes Zugseil bewegt wird. Ein solcher Ofen röstet in 24 Stunden 40 Tonnen Erz. — Akerman[1]) bespricht ebenfalls das Rösten der Eisenerze in Schweden.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes in Eisenerzen wird nach L. Pszczolka[2]) die erhaltene Eisenchloridlösung bei einer Erzeinwage von 1,5 bis 2 Grm. zu 250 oder 500 Kubikcentim. ergänzt und werden hiervon in zwei Kölbchen je 25 bis 50 Kubikcentim. abpipettrirt. Der Inhalt der etwa 150 Kubikcentim. fassenden Kölbchen wird zum Zwecke der Entfernung aller absorbirten Luft stark ausgekocht und dann erkalten gelassen; nun setzt man vorsichtig tropfenweise kohlensaures Natrium hinzu, bis der Kölbcheninhalt tief weingelb geworden ist. Man erfüllt hierdurch nicht allein die Hauptbedingung für die nachfolgende Titration, dass nämlich die Lösung nur noch schwach sauer ist, sondern arbeitet später noch zur Sicherheit in einem Kohlensäure haltigen Raume. Nach Zusatz von etwa 1 bis 1,5 Grm. reinstem festem Jodkalium, lässt man aus einer Bürette so viel einer unterschwefligsauren Natriumlösung unter Umschwenken des Kölbchens zu, bis die Farbe der Eisenlösung nur mehr schwach weingelb geworden. Jetzt erst wird etwa 1 Kubikcentim. eines verdünnten, ausgekochten Stärkekleisters zum Kölbcheninhalt gethan und die nun tiefblau gewordene Flüssigkeit unter langsam steigendem Erwärmen auf 60 bis 70° bis zur vollständigen Entfärbung tropfenweise mit unterschwefligsaurem Natrium versetzt. Temperaturmaximum und Endreaction sollen gleichzeitig erreicht werden. Wird die bereits entfärbte Lösung nach einigen Minuten abermals blau, oder gelblich braun und behält sie nicht längere Zeit hindurch ihr milchig trübes Aussehen, so hat man entweder die ursprüngliche Eisenchloridlösung zu wenig ausgekocht, oder man war mit dem Zusatze des unterschwefligsauren Natriums zu rasch vorgegangen und es würde in diesem Falle das Resultat dann um ein Weniges zu niedrig erhalten werden. Auch unzweckmässiger Stärkekleister beeinflusst die richtige Entfärbung.

Sorge[3]) hebt bezüglich der zur Zeit noch am meisten benutzten Chamäleonmethode hervor, dass keineswegs erforderlich sei, die Eisenerze mit Schwefelsäure — und somit oft unvollständig — zu lösen, wie Pszczolka behauptet, da man auch bei Anwesenheit von wenig freier Salzsäure genaue Resultate erhält, sobald man mit stark verdünnter und kalter Lösung arbeitet. Man löst 1 Grm. Eisenerz in einem 100 bis 150 Kubikcentim. fassenden Kölbchen in ungefähr 20 Kubikcentim. Salzsäure, dampft zur breiigen Consistenz ein, trägt eine nicht zu grosse

1) Jern Kontorets Ann.; Génie civ. 1881 p. 145.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1880 p. 633.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. *78.

Menge Zinkstaub ein, setzt 5 Kubikcentim. concentrirte Schwefelsäure zu, verdünnt mit Wasser auf 40 bis 50 Kubikcentim. und löst das überschüssige Zink durch Kochen; hat man die Menge des Zinkstaubes richtig bemessen, was nach einiger Uebung sehr leicht ist, so wird die Reduction dann beendet sein und die geringe Menge Zink sich rasch lösen. Ein grösserer Ueberschuss an Reductionsmittel muss möglichst vermieden werden, da sonst seine Lösung zu lange dauert und die kleinen Theilchen schwer aus der Flüssigkeit entfernt werden können. Wenn alles Zink gelöst ist, spült man den Inhalt des Kölbchens in ein grosses Becherglas, verdünnt mit kaltem Wasser und titrirt; die ganze Bestimmung kann man bei leicht löslichen Erzen bequem in $^3/_4$ Stunden ausführen. Genügend eisenfreier Zinkstaub ist immer anzuschaffen.

Dieses Verfahren der Eisenbestimmung ist aber nur dann vortheilhaft, wenn der Rückstand des Erzes unberücksichtigt bleibt, oder doch in einer anderen Probe bestimmt wird. Sorge empfiehlt daher die Titrirung des Eisenoxydes mit Zinnchlorür und Jod. Man löst 1 Grm. Erz in 20 bis 30 Kubikcentim. verdünnter Salzsäure, verdünnt, wenn das Erz nur Oxyd enthält, nach beendeter Lösung mit der 2 bis 3fachen Menge heissen Wassers, filtrirt und kann sofort in der von Fresenius angegebenen Weise titriren. Den Rückstand bringt man sammt dem Filter direkt in den Platintiegel, erhitzt erst schwach, dann zum starken Glühen und kann so bei glattem Verlauf Eisen und Rückstand eines Erzes in $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden bequem bestimmen. Enthält das Erz Oxydul, so oxydirt man die unverdünnte Lösung in bekannter Weise mit chlorsaurem Kalium. Nach diesem Verfahren kann man in einem nur Oxyd haltenden Erze, falls die Bestimmung des Rückstandes nicht berücksichtigt wird, den Eisengehalt innerhalb 15 bis 20 Minuten völlig genau bestimmen. Vor der Chamäleonmethode hat Zinnchlorür den Vortheil voraus, dass man bei letzterem vor der Filtration in concentrirter Lösung oxydirt, während man bei Chamäleon nach der Filtration, d. h. in verdünnter Lösung reduciren muss; die Reduction wird also der Regel nach weit mehr Zeit beanspruchen als im anderen Fall die Oxydation und ausserdem wird viel öfter ein nur Eisenoxyd haltendes, als ein nur Oxydul haltendes Erz zu bestimmen sein, d. h. man wird bei Zinnchlorür weit öfter die Oxydation, als bei Chamäleon die Reduction entbehren können. Die Bestimmung mittels Natriumhyposulfit hat die eben genannten Vorzüge allerdings mit der Zinnchlorürmethode gemein; dagegen hält bei ihr wiederum die Neutralisation und die unter langsamem Erwärmen auszuführende Titrirung weit länger auf als das Titriren mit Zinnchlorür und Jod. Ein wesentlicher Vorzug dieses Verfahrens ist die Anwendung der stark salzsauren Lösung; diese Fehlerquelle, welche man beim Natriumhyposulfit erst durch die Neutralisation und bei Chamäleon durch starke Verdünnung und vorsichtige Anwendung der Säure unschädlich machen muss, fällt demnach bei Zinnchlorür ganz weg. Zieht man noch in Betracht, dass die Zinnchlorürmethode gegenüber der Bestimmung mit Natriumhyposulfit den grossen Vortheil hat, selbst von

einem Ungeübten bald sicher gehandhabt werden zu können, so glaubt Verf., dass sich Zinnchlorür zur Bestimmung des Eisens in der Praxis besser eignen wird als unterschwefligsaures Natrium. Die leichte Zersetzbarkeit der Zinnchlorürlösung wird im Laboratorium der Georgs-Marienhütte dadurch verhütet, dass man die in einer Flasche mit Tubus am Boden befindliche Lösung nach Bedarf unten ablässt, den Raum in der Flasche über der Lösung aber mit der Gasleitung verbindet, so dass das Leuchtgas jede Oxydation verhütet.

Nach A. E. Haswell[1]) sind zu der von ihm empfohlenen Abänderung der in Fresenius' Quantitative Analyse (6. Aufl. S. 293) beschriebenen Titrirung des Eisens mit unterschwefligsaurem Natrium erforderlich: eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, welche auf eine Eisenlösung von bekanntem Gehalte gestellt wird; letztere wird bereitet durch Lösen von 10 Grm. weichen Blumendrahtes in Salzsäure, Oxydiren der Lösung mit Salpetersäure, Eindampfen im Wasserbade, Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure, Wiedereindampfen (zur vollständigen Zersetzung der Nitrate), Wiederbefeuchten mit Salzsäure und schliessliches Lösen in Wasser, Filtriren und Verdünnen zu 1 Liter. Die Lösung von doppelt chromsaurem Kalium sei ungefähr halb so stark wie der Hyposulfit-Titer. Die Kupferlösung wird durch Lösen von 2 Grm. Eisen freien Kupferchloridchlorammonium zu 100 Kubikcentim. Wasser bereitet. Die Indicatorlösung, eine verdünnte Lösung von salicylsaurem Natrium, enthält ungefähr 5 Grm. Salicylat im Liter. Zur Titrirung des Eisens misst man 5 oder 10 Kubikcentim. der Eisenlösung in ein Kölbchen, säuert mit ein paar Tropfen Salzsäure an und versetzt mit 1 bis 2 Kubikcentim. Kupfer- und einigen Tropfen Salicylatlösung; sollte die Farbe nicht rein violett sein, sondern mehr olivenbraun, so verdünnt man mit ein wenig Wasser und lässt nun den Hyposulfittiter im Strahle zufliessen, bis an der Einfallstelle die Lösung farblos erscheint, giebt hierauf unter Umschwenken des Kölbchens tropfenweise zu, bis die Lösung, wenn man mit dem Rücken gegen das Fenster gekehrt steht und gegen ein Blatt weissen Papieres hindurch sieht, vollkommen farblos erscheint. Oft ereignet es sich, dass bei erneutem Zusatz von Salicylatlösung eine schwache Nachfärbung eintritt, die aber ein Tropfen Hyposulfitlösung sofort wegnimmt. Der kleine Ueberschuss des Reductionsmittels wird jetzt mit dem Bichromattiter zurückgemessen, indem man denselben tropfenweise zusetzt, bis die Lösung eben schwach violett gefärbt erscheint; die Farbenintensität muss gleich der sein, welche die Lösung vor Zusatz des letzten Tropfens Hyposulfit hatte und der den Ursprung der eben noch gefärbten Flüssigkeit in farblose bewirkte; es genügen hierzu in der Regel 2 bis 3 Tropfen, welche 0,1 bis 0,15 Kubikcentim. Hyposulfit entsprechen, so dass bei Bestimmungen, die keine absolute Genauigkeit erfordern, das Rücktitriren ganz wegfallen kann. 1 Kubikcentim. obiger Kupferlösung

1) Dingl. Journ. 240 p. 309.

genügt für jene Eisenlösung vollkommen; mehr schadet nicht, so lange der Zusatz nicht so hoch gegriffen wird, dass die reducirte Eisenlösung schon durch Kupfer gefärbt erscheint. Vom wesentlichen Vortheile ist es, dass der Schluss der Titration durch dieselbe Indicatorreaction angezeigt wird und dass beim Rücktitriren derselbe Titer verwendet wird, der zum Stellen an Hypolulfitlösung dient.

Nach Cl. Zimmermann[1]) werden die Eisenerze in Salzsäure gelöst, mit Zink reducirt, dann mit Mangansulfat versetzt und nun mit übermangansaurem Kalium titrirt. Setzt man nämlich einer Eisenchlorürlösung, die völlig frei von Schwefelsäure ist, ein Manganosalz, Mangansulfat oder Manganchlorid zu und titrirt dieselbe mit Permanganat, so macht sich nicht der geringste Geruch nach Chlor bemerkbar und die zur Oxydation gebrauchte Anzahl Cubikcentim. Titerflüssigkeit entspricht völlig der berechneten Menge. Verf. zieht Mangansulfat dem Chlorid vor, da letzteres bei Gegenwart grösserer Mengen freier Salzsäure eine geringere Wirkung zeigt und deshalb einen bedeutenderen Zusatz verlangt als ersteres; ausserdem tritt bei Anwendung des Sulfats, falls man grössere Eisenmengen zu titriren hat, die gelbe, das Erkennen der Endreaction etwas beeinträchtigende Farbe des gebildeten Ferrichlorids in Folge von Umsetzung nicht störend auf. Die Mangansulfatlösung wird erhalten durch Auflösen von 100 Grm. Salz in Wasser und Verdünnen der Flüssigkeit auf etwa 500 Kubikcentim. 20 Kubikcentim. dieser Lösung sind hinreichend, selbst bei Gegenwart von 50 Kubikcentim. freier Chlorwasserstoffsäure (1,12 spec. Gewicht), die Titration einer Eisenoxydullösung mittelst Kaliumpermanganat absolut genau zu machen. Letzteres wird langsam und unter stetem Umrühren oder Schütteln der zu titrirenden Flüssigkeit zugesetzt.

Zur Bestimmung des Titans im Eisen erhitzen Th. M. Brown und P. W. J. Shimer[2]) das Roheisen im Schiffchen in einem trocknen Chlorstrom auf Rothglut, so dass nur ein Rückstand von etwa 5 Proc. zurückbleibt. Eisen- und Manganchlorid verdichten sich im kälteren Theile des Apparates, die Chloride der Nichtmetalle und das überschüssige Chlor leitet man durch drei oder vier Waschflaschen mit Wasser. Beim Kochen des Waschwassers entsteht eine Fällung von Kieselsäure und Titansäure. Man säuert mit Salzsäure an, setzt 15 Cubikcentim. Schwefelsäure hinzu und dampft so lange im Dampfbade ein, bis alle Salzsäure vertrieben ist. Hierbei bleibt die Kieselsäure ungelöst, während die Titansäure in Lösung geht. Die durch Behandlung des Roheisens mit Salpeter- und Schwefelsäure erhaltene Kieselsäure enthält kein Titan. Das sublimirte Eisenchlorid enthielt keine Kieselsäure, aber Phosphor, und der Schwefel war im Waschwasser als Schwefelsäure gelöst. Ein Theil des Glührückstandes im Schiffchen ist im Wasser löslich, ein anderer nicht; beide Theile

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 779.
2) Iron 17 p. 116.

enthalten Mangan, Aluminium, Magnesium, Calcium und Silicium. Nach den Versuchen mit Schlacken und Titanerz scheint es wahrscheinlich, dass die im unlöslichen Theile des Glührückstandes enthaltenen Stoffe einem Schlackengehalte des Metalles zuzuschreiben sind.

Zur Bestimmung des Chroms im Eisen und Stahl löst J. O. Arnold[1]) je nach dem voraussichtlichen Chromgehalte des Metalles 1 bis 5 Grm. desselben in 20 Kubikcentim. starker Salzsäure, verdampft vorsichtig zur Trockne und schmilzt den Rückstand mit einer Mischung gleicher Theile Soda und Salpeter; Eisen giebt hierbei unlösliches Oxyd, Mangan, Silicium und Chrom aber Alkalimanganat, beziehentlich Silicat und Chromat. Man nimmt die Schmelze mit 80 Kubikcentim. heissem Wasser auf, fügt zur Zersetzung des Manganates 3 bis höchstens 4 Tropfen Alkohol hinzu und filtrirt die Lösung von dem ausgeschiedenen Eisen- und Manganoxyde vorsichtig durch ein doppeltes Filter ab. Die das Chrom und Silicium enthaltende Lösung versetzt man mit 20 Kubikcentim. Salzsäure, kocht, bis die salpetrigen Dämpfe ausgetrieben sind, übersättigt dann schwach mit Ammoniak, sammelt das ausgeschiedene Chromhydrat und die Kieselsäure auf einem Filter, wäscht aus und behandelt dann den Rückstand auf dem Filter mit heisser Salzsäure. Nun wird die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure haltigem Wasser aufgenommen, die filtrirte Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag von $H_6Cr_2O_6$ ($Cr_2O_3, 3HO$) auf dem Filter gesammelt, dann geglüht und als Oxyd gewogen.

Bestimmung des Kohlenstoffes im Stahl. Während J. W. Westmoreland (Jahresbericht 1880, S. 16) findet, dass das colorimetrische Verfahren von Eggertz noch befriedigende Resultate giebt, wenn der Kohlenstoffgehalt des zu untersuchenden Stahles nicht über 1 Proc. beträgt, fand J. Sp. Parker (Jahresbericht 1880 S. 18) bei der Untersuchung von Tiegelgussstahl mit diesem Verfahren viel zu niedrige Resultate. Th. W. Hogg[2]) bestätigt die Beobachtungen Parker's, nimmt aber im gehärteten Stahl 3 Abarten des Kohlenstoffes an, nämlich Graphit, gebundenen Kohlenstoff, welcher mit heisser Salpetersäure eine farbige, und solchen, welcher eine farblose Lösung giebt. Glühender Stahl enthält eine Verbindung von Kohlenstoff mit Eisen, welche bei plötzlicher Abkühlung grösstentheils unzersetzt bleibt, bei langsamer Abkühlung aber zerfällt. Dem entsprechend gaben Stahlproben vor dem Härten beim Lösen in Kupferchlorid und Verbrennen des ausgeschiedenen Kohlenstoffes dieselbe Menge Kohlenstoff als durch Einzelbestimmung des Graphites und des gebundenen Kohlenstoffes, nach dem Härten aber nach letzterem Verfahren weniger als mit Kupferchlorid, wie folgende Analysen zeigen:

---

1) Chemic. News 42 p. 285.
2) Chemic. News 42 p. 130.

Stahlproben	Gebundener Kohlenstoff colorimetr.	Graphit	Gebundener Kohlenstoff und Graphit	Gesammt-Kohlenstoff d. Verbrennung
1) Vor dem Härten	0,89	0,29	1,18	1,18
Nach " "	0,58	Spur	0,58	1,09
2) Vor " "	0,45	0,04	0,49	0,47
Nach " "	0,21	0	0,21	0,50
3) Vor " "	1,05	Spur	1,05	0,99
Nach " "	0,52	Spur	0,52	1,02

Nach V. Eggertz[1]) muss die zur Lösung des Eisens verwendete Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., wie auch das Verdünnungswasser, frei von Chlor oder Chlorwasserstoff sein, da eine nur geringe Menge davon schon der Eisenlösung eine gelbliche Farbe verleiht; die Menge der für die Lösung zur Anwendung kommenden Salpetersäure wird bis zu einem gewissen Grade nach dem vermutheten Kohlenstoffgehalt des Eisens bemessen (vergl. Jahresbericht 1864 S. 20; 1870 S. 9). So werden zur Lösung von Eisen mit weniger als 0,25 Proc. Kohlenstoffgehalt nur 2,5 Kubikcentim., mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,3 Proc. 3 Kubikcentim., mit 0,5 Proc. Kohlenstoff 3,5 Kubikcentim. und wenn der Kohlenstoffgehalt desselben sich auf 0,8 Proc. beläuft, 4 Kubikcentim. Salpetersäure verwendet. Für Stahl mit grösserem Kohlenstoffgehalt wie auch für weisses Roheisen nimmt man 5 Kubikcentim. Salpetersäure. Ist der Kohlenstoffgehalt gänzlich unbekannt, so beginnt man mit 2,5 Kubikcentim. Salpetersäure, vergrössert aber dieses Maass, sobald man an der Farbe der Lösung oder an der Menge der abgesonderten Kohlensubstanz ersieht, dass mehr Säure erforderlich ist. Etwas mehr Säure, wie oben angegeben wurde, schadet nicht, nur muss man dann wenigstens ein gleich grosses Maass Wasser zusetzen. Für weisses Roheisen kann man, um nach der Verdünnung eine zu baldige Ausfällung der humusartigen Stoffe zu verhindern, 7 Kubikcentim. Säure berechnen; nimmt man zu wenig Säure, so erhält die Lösung eine zu starke Farbe. Wird z. B. Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,8 Proc. anstatt in 4 nur in 2,5 Kubikcentim. Salpetersäure gelöst, so entspricht nach erfolgter Verdünnung die Farbe der Lösung einem Kohlenstoffgehalte von ungefähr 0,9 Proc. Zur Lösung des Eisens wird in 15 Millim. weite, 120 Millim. lange Proberöhren aus der Abwägungsschnecke 0,1 Grm. Eisen (von weissem Roheisen nur 0,05 Grm.) mit Hülfe eines Haarpinsels übergeführt, worauf 2,5 Kubikcentim. und mehr Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zugesetzt werden. Man bedeckt die Röhren mit kleinen Uhrgläsern und setzt sie in ein 80⁰ warmes Wasserbad, bis unter zeitweiligem Umschütteln die Lösung nach etwa 2 Stunden erfolgt ist. Will man unveränderliche Normallösungen anwenden, so muss die Lösung des Eisens jederzeit bei gleicher Temperatur vor sich gehen, zu

1) Jern Kontorets Ann. 1881; Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 261.

welchem Zwecke es am sichersten ist, die Röhren in kochendes Wasser zu bringen. Die zur Lösung erforderliche Zeit wird dadurch bis auf ungefähr $^3/_4$ Stunden verkürzt und erhält die Flüssigkeit eine etwas dunklere Farbe als beim Lösen bei 80°. Sobald alle Gasentwickelung aufgehört hat, bringt man die Röhren zum Zweck der Abkühlung in ein kaltes Wasser enthaltendes Becherglas, wobei sie, zum Schutze gegen das die Lösung bald bleichende Tageslicht, mit einer Haube von Pappe bedeckt werden müssen. Auf diese Weise gegen das Licht geschützt, behalten die Lösungen ihre Farbe mehrere Tage unverändert bei. Die zur Kohlenstoffprobe zu verwendende Bürette muss einen Inhalt von 30 Kubikcentim. haben, in Zehntelkubikcentim. getheilt und mit einer Oeffnung und Schnauze versehen sein. Nachdem die Lösung in dieselbe übergeführt worden, was, sobald sie unklar oder Graphit vorhanden ist, mittelst Filtrirens geschieht, muss mindestens eine der Menge der angewendeten Salpetersäure entsprechende Menge destillirtes Wasser (das Spülwasser für die Lösungsröhren einberechnet) zugesetzt werden; das Volumen der Lösung muss wenigstens 8 Kubikcentim. betragen, ehe sie mit der Normallösung verglichen werden kann. Letztere wird aus Normalstahl bereitet und mit Wasser so lange verdünnt, bis jeder Kubikcentim. 0,1 Proc. Kohlenstoff entspricht; durch weitere und mit grosser Genauigkeit ausgeführte Verdünnung kann derselben eine solche Stärke gegeben werden, dass der Kubikcentim. 0,05, 0,02, 0,01 oder 0,005 Proc. Kohlenstoff auf 0,1 Grm. Eisen entspricht. Von Normalstahl mit z. B. 0,80 Proc. Kohlenstoffgehalt wird 0,1 Grm. in 4 Kubikcentim. Salpetersäure gelöst und mit Wasser bis zu 8 Kubikcentim. verdünnt. Nach jeder Verdünnung wird die Flüssigkeit wieder von Neuem gemischt, da die untere Lage derselben sonst eine zu starke Farbe erhalten würde. Ehe die Ablesung, welche nach dem obersten Rande der Flüssigkeit geschieht, vorgenommen wird, lässt man dieselbe wenigstens erst während einer Minute von den Wänden der Bürette abfliessen. Genannte verschiedene Normallösungen, Ganz-, Halb-, Fünftel-, Zehntel- und Zwanzigstelnormal, können auf folgende Weise bezeichnet und angewendet werden:

	Kohlenstoffprocente pr. Kubikcentim. auf 0,1 Grm. Eisen	Wird angewandt für Eisen mit einem Kohlenstoffgehalte von
N	0,10	0,8 und mehr
$\frac{N}{2}$	0,05	0,4 „ 0,8
$\frac{N}{5}$	0,02	0,16 „ 0,5
$\frac{N}{10}$	0,01	0,08 „ 0,25
$\frac{N}{20}$	0,005	0,04 „ 0,08

Beim Vergleichen der Lösungen auf bisher gebräuchliche Weise, wobei dünnes Filtrirpapier hinter die Röhren gehalten wird, hat es sich

gezeigt, dass man von der Lichtvertheilung im Zimmer abhängig und dass ein solches mit nur einem Fenster am geeignetsten ist. Den meisten Augen erscheint die Röhre, welche man rechts hält, etwas schwächer gefärbt, als diejenige, welche links gehalten wird. Erleichtert wird die Vergleichung, wenn man die Röhrchen vor einem innen geschwärzten, vorn und hinten offenen Kasten hält.

Die verschiedene Natur des Kohlenstoffs, sogenannter Cement- und Härtungskohlenstoff, hat sich bei den colorimetrischen Proben nur insoweit zu erkennen gegeben, als letzterer die Lösung weniger wie ersterer färbt, so dass Stahl mit einem Kohlenstoffgehalte von 0,8 Proc. nach starker Härtung und Pulverisirung nur 0,55 Proc. gegeben hat. Nach Erhitzung des gehärteten Stahles bis zur Brennwärme wurde der ursprüngliche Kohlenstoffgehalt zurückerhalten (vergl. S. 7). Mangan, Phosphor, Schwefel und Kupfer stören die Bestimmung nicht; Silicium im Eisen wird in grosser Menge bei Erwärmung in Salpetersäure selbst dann gelöst, wenn anfangs Flocken von Kieselsäure in der Lösung entstehen; 0,4 Proc. Silicium im Stahle haben bei colorimetrischen Proben keinen Einfluss verrathen. Im siliciumreichen Roheisen ist jederzeit Graphit vorhanden und muss, wie auch die möglicherweise ungelöste Kieselsäure, abfiltrirt werden. Wolfram im Eisen wird in Wolframsäure verwandelt, welche ungelöst bleibt und abfiltrirt werden muss. Die Färbungen von Chrom, Vanadin, Kobalt und Nickel werden bei Verdünnung unschädlich. Zur Herstellung der Normallösungen werden statt der früheren am Sonnenlicht bleichenden Zuckerlösungen (Jahresbericht 1864 S. 20) jetzt die Chloride von Eisen, Kobalt und Kupfer verwendet. Von den neutralen Chloriden werden durch Zusatz von Wasser mit 1,5 Proc. Chlorwasserstoffsäure für das Eisenchlorid und 0,5 Proc. für die anderen beiden Salze, Lösungen von solcher Stärke gewonnen, dass sie 0,01 Grm. Metall für 1 Kubikcentim. enthalten haben. Wenn man von diesen Lösungen 8 Kubikcentim. Eisen-, 6 Kubikcentim. Kobalt- und 3 Kubikcentim. Kupferlösung und ungefähr 5 Kubikcentim. Wasser nimmt, welches mit 0,5 Proc. Chlorwasserstoffsäure versetzt ist, erhält man (bei 18^0) eine Mischung ganz ebenso gefärbt, wie eine 0,1 Proc. Kohlenstoff im Kubikcentim. entsprechende Lösung von Eisen in verdünnter Salpetersäure. Diese Lösung kann man nachher mit Wasser, versetzt mit 0,5 Proc. Chlorwasserstoffsäure, zu jeder beliebigen Normalfarbe verdünnen; der Wasserzusatz steht ziemlich in Proportion zum Kohlenstoffgehalte [1]). Britton (Jahresbericht 1870 S. 11) verwandte zu seinen Normallösungen gebrannten Kaffee; sein Verfahren dürfte durch Anwendung obiger unveränderlicher Lösungen genauer werden. Eine grössere Genauigkeit bei colorimetrischen Kohlenstoffproben dürfte auch dadurch zu gewinnen sein, dass man die Lösungen in den Röhren von oben, anstatt von der Seite

1) Beim Diener der Bergschule zu Stockholm, F. O. Söderberg, sind ausser Normalstahl auch künstliche Normallösungen in zugeblasenen Glasröhren mit zugehörigen correspondirenden Büretten zu erhalten.

betrachtet; dazu ist jedoch erforderlich, dass die Röhren hinsichtlich der Beschaffenheit ihres Bodens genau übereinstimmen, dass derselbe passende Beleuchtung erhält und die Flüssigkeit in allen Röhren gleich hoch steht.

Zum Aufsammeln des ausgeschiedenen Kohlenstoffes bei seiner Bestimmung im Roheisen empfiehlt J. C. Smith[1]) einen kleinen, etwa 1 Centim. weiten Trichter mit einer Schicht Asbest auf einer durchlöcherten Platinscheibe, um die Anwendung einer Wasserluftpumpe zur Beschleunigung der Filtration zu ermöglichen.

Bei der Bestimmung des Phosphors im Stahl hat J. O. Arnold[2]) gefunden, dass die Phosphorsäure aus der Lösung in Gegenwart des ganzen Eisens nicht völlig durch molybdänsaures Ammonium gefällt wird; dies geschieht erst nach Abscheidung der grössten Menge des gelösten Eisens beim Kochen der Lösung, worauf alle Phosphorsäure mit wechselnden Mengen Molybdänsäure ausgeschieden wird. Durch Lösen des Niederschlages in Ammoniak und Zusatz von Magnesiamischung kann sie nun völlig als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt werden. Die direkte Fällung mit Magnesiamischung giebt, wegen der Löslichkeit des Phosphates in citronensaurem Ammonium, zu niedrige Angaben (vergl. Jahresbericht 1880 S. 16).

Nach E. Agthe[3]) genügen bei der Bestimmung des Phosphors im Eisen zur Ausfällung mit Molybdänsäurelösung, wenn unter den unten angegebenen Umständen gearbeitet wird, 4 Stunden; ein längeres Stehenlassen ist häufig sogar schädlich. Ist die Analyse sehr eilig, so kann man auch nach 1 Stunde abfiltriren. 50 Kubikcentim. Molybdän können höchstens 0,43 Proc. Phosphor ausfällen; es ist also ein Ueberschuss an Molybdänlösung erforderlich. Ist der Phosphorgehalt höher als 0,86 Proc., so arbeite man mit 1 Grm. Substanz und ist dann das Resultat kaum fraglich. Salpetersäure verhindert die Ausfällung sowohl bei zu starker Concentration, als auch bei zu grosser Menge. Der Kohlenstoff muss möglichst zerstört sein, sonst ist das Resultat etwas zu gering. Das Nichtabfiltriren des Siliciums bei Stahl, weissem Roheisen und Ferromangan, also bei den Eisensorten mit geringem Siliciumgehalt, verursacht ein zu hohes Resultat. Vor dem Abfiltriren muss die Flüssigkeit bis zur Zimmertemperatur erkaltet sein, da sich sonst meist noch ein kleiner Niederschlag im Filtrat bildet. Die Phosphorbestimmung ist nun folgendermaassen auszuführen: 5 oder 1 Grm. Substanz, je nach dem Phosphorgehalt des Eisens, werden in 50 Kubikcentim. Salpetersäure gelöst, die Lösung wird zur Trockne verdampft und stark erhitzt, hierauf behufs Verjagung der letzten Spur Salpetersäure noch einmal mit Salzsäure eingedampft. Dann wird mit Salzsäure aufgenommen, so viel heisses Wasser zugesetzt, dass die Kieselsäure sich

---

1) Americ. chem. journ. 1880 I p. 368.
2) Chemic. News 43 p. 147.
3) Dingl. Journ. 242 p. 133.

ausscheidet, in eine Porzellanschale filtrirt, das Filtrat auf dem Sandbade bei hoher Temperatur so weit eingedampft, bis beim Schwenken der Schale sich noch alles löst. Hierauf wird so viel wie möglich bei niederer Temperatur eingedampft; doch dürfen sich keine festen, harten Krusten bilden. Auf dieses Eindampfen muss man grosse Aufmerksamkeit verwenden. Ist nur etwas zu viel Salzsäure nachgeblieben, so ist das Resultat zu niedrig; bilden sich dagegen harte Krusten, so erhält man mit Salpetersäure keine klare Lösung. Man setzt nun nach dem Erkalten 35 Kubikcentim. Ammoniak von 0,96 spec. Gew. zu und rührt mit einem Glasstabe durch, bis ein dicker Brei entsteht; hierauf setzt man 75 Kubikcentim. Salpetersäure von nicht über 1,2 spec. Gew. zu, stellt die Schale heiss und löst unter Umrühren. Diese Lösung spült man dann in ein Becherglas, setzt, wenn die Temperatur nicht mehr zu hoch ist, 50 bis 100 Kubikcentim. Molybdänsäurelösung zu, rührt gut durch und stellt das Becherglas warm (bis höchstens 80°), während man noch häufig durchrührt. Nach 4 Stunden lässt man das Becherglas erkalten, filtrirt und wäscht mit verdünnter Molybdänlösung aus.

Die Molybdänlösung stellt man folgendermaassen dar: 115 Grm. Molybdänsäure werden in 460 Grm. Ammoniak von 0,96 spec. Gew. gelöst, 1 Liter Wasser zugesetzt und diese Lösung in 1 Liter Salpetersäure von nicht über 1,2 spec. Gew. gegossen, 1 Tag stehen gelassen und filtrirt. Nach genügendem Auswaschen wird der Niederschlag auf dem Filter in möglichst wenig Ammoniak gelöst, die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure neutralisirt, bis der entstehende Niederschlag schwer verschwindet. Nachdem das Glas vollständig erkaltet ist, werden 15 bis 25 Kubikcentim. Magnesialösung zugesetzt, stark gerührt, nach 6 Stunden abfiltrirt, mit Ammoniak haltigem Wasser wenig gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Magnesiaflüssigkeit wird dargestellt aus 101,5 Grm. Chlormagnesium, 200 Grm. Chlorammonium, 400 Grm. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und 1 Liter Wasser. Dem Filtrat vom phosphormolybdänsaurem Ammoniak setzt man noch Ammoniak zu, stellt warm und beobachtet, ob sich nach weiteren 4 Stunden noch ein gelber Niederschlag bildet. Ist dies der Fall, so ist die Analyse fehlerhaft und daher zu verwerfen; oder man neutralisirt jetzt so viel wie möglich mit Ammoniak, setzt noch Molybdänlösung zu und fügt den neu entstandenen Niederschlag dem alten zu.

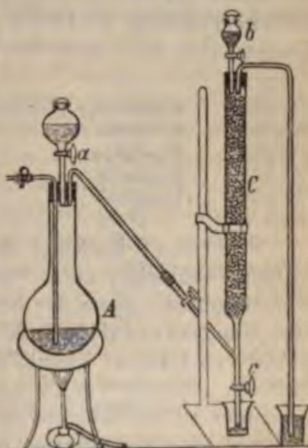
Zur Bestimmung von basischer Schlacke und Oxyden im Eisen löst W. Bettel[1]) 5 Grm. Eisenspäne in 10 Grm. Brom, mit 35 Grm. Bromkalium und 150 Kubikcentim. Wasser, filtrirt und wäscht mit einer Salzsäure haltigen Lösung von Schwefligsäure aus, dann mit Salzsäure haltigem und schliesslich mit reinem Wasser. Nun wird eingedampft und die Kieselsäure mit einer Sodalösung ausgezogen.

---

1) Chemic. News 43 p. 100.

Zur Bestimmung des Phosphors in der Hochofenschlacke, welche diesen nach C. Müller[1]) nicht an Sauerstoff, sondern an Metall, wahrscheinlich an Calcium gebunden enthält (S. 14), bringt man in den 0,5 bis 0,75 Liter fassenden Kolben *A* (Fig. 1) 5 bis 10 Grm. der fein zerriebenen Schlacke. Durch Verbindung mit einem Gasentwickelungsapparat wird völlig reine, durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknete Kohlensäure oder Wasserstoffgas zur Verdrängung der Luft einige Zeit lang durch den Apparat geleitet. Alsdann lässt man in das mit groben Glasperlen gefüllte, mit Abzweigungsrohr und zwei Glashähnen versehene Glasrohr *C* mittels Hahntrichters *b* rauchende Salpetersäure tropfenweise einlaufen, bis die Glasperlen vollständig benetzt sind. Der Hahn c muss natürlich geschlossen sein. Hiernach lässt man aus dem Hahntrichter *a* einige Kubikcentimeter concentrirte Salzsäure auf die in dem Kolben befindliche Schlacke laufen. Sofort beginnt unter lebhaftem Aufbrausen die Entwickelung von Gasen, welche nach dem Rohr *C* übertreten und durch die — dort auf eine mittels der Glasperlen hergestellte grosse Oberfläche — rauchende Salpetersäure oxydirt werden.

Fig. 1.



Aus dem entwickelten Schwefelwasserstoff wird Schwefelsäure und aus dem Phosphorwasserstoff wird durch die Oxydation mittelst der Salpetersäure im Rohre *C* die Phosphorsäure gebildet. Nachdem die Gasentwickelung in dem Kolben *A* durch Erwärmen bis zum Kochen beendet und nochmals Kohlensäure durch den ganzen Apparat geleitet ist, wird mittelst Oeffnen des Hahnes *c* und durch Abspülen der Glasperlen mit destillirtem Wasser von *b* aus der Inhalt des Rohres *C* in einem untergestellten Becherglase gesammelt. In dieser Flüssigkeit wird alsdann die Phosphorsäure nach der bekannten Weise bestimmt. Die in dem Kolben befindliche, durch die Salzsäure zerlegte Masse enthält weder Phosphor, noch Schwefel mehr.

Eisenanalysen. a) Weisses Holzkohlen-Roheisen aus Hieflau, untersucht von E. Priwoznik[2]), b) Spiegeleisen der krainischen Industrie-Gesellschaft aus Sava, untersucht von M. Lill und L. Schneider.

---

1) Dingl. Journ. 240 p. 384.
2) Vom Verf. gef. eingeschickt.

	a	b
Kohlenstoff, geb.	3,725	4,236
Silicium	0,136	0,472
Phosphor	0,064	0,108
Schwefel	0,027	—
Mangan	1,850	11,630
Kupfer	—	0,006

Zwei Muster graues Roheisen, von der gräfl. Andrássy'schen Hüttenverwaltung in Betlér, a) von der Karlshütte, und b) von der Thomashütte, untersucht von M. Lill und L. Schneider.

	a	b
Gesammter Kohlenstoff . .	3,973	4,330
Silicium	1,182	1,221
Phosphor	0,067	0,088
Schwefel	0,038	0,025
Mangan	0,980	0,990

S. Stein[1]) berichtet über Schlackenanalysen. Eine Eisenhochofen-Schlacke, auch von garem Gang, welche schon durch Kalk oder Magnesia, dann der Leichtschmelzbarkeit wegen noch durch Kali oder Manganoxydul basisch ist, kann ausserdem durch Thonerde (Zuschlag von Bauxit) bezieh. durch Baryt (Zuschlag von Witherit) noch basischer gemacht werden und ist dann im Stande viele Phosphorverbindungen in sich aufzunehmen und zurückzuhalten, ohne dass dieselben eintreten oder zurücktreten in das gleichzeitig producirte Roheisen und dieses freier wird und freier bleibt von Phosphor. Schlacken müssen bei der Untersuchung mit rauchender Salpetersäure aufgeschlossen werden, weil bei der Lösung in Salzsäure Phosphorwasserstoff entweicht, welcher mittels Wasserstoffstrom in rauchende Salpetersäure geführt, nachgewiesen werden kann. Mittels dieses Verfahrens wird sich auch vielleicht nachweisen lassen ob in der Hochofenschlacke die Kieselerde, die Thonerde, die alkalischen Erden u. s. w. ganz oder theilweise als Metalle bezieh. deren Verbindungen, oder ob nur als Oxyde vorhanden sind, wie dies bisher allgemein angenommen wird. Nur in dieser letzteren Form als Oxyde sind die Schlackenbestandtheile seither bei deren Analyse bestimmt bezieh. gewogen worden. Neben Kieselerde, Thonerde, Kalk, Magnesia nehmen die Hochofen-Chemiker doch auch Schwefelcalcium und Schwefelmangan als in der Schlacke vorhanden an! Mit demselben Recht dürfte man von Phosphorstickstoff, von Phosphortitan, von Phosphoraluminium, Phosphormagnesium oder von Phosphorcalcium sprechen. Aus folgenden Analysen ist ersichtlich, wie sehr die Ueberführung des Phosphors in die Hochofenschlacken durch deren stärkere Basicität begünstigt wird. Ebenso ist daraus zu entnehmen, dass diese Aufnahmefähigkeit unabhängig ist vom

1) Sonderabdruck aus den Sitzungsberichten der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn; vom Verf. am 8. Januar 1881 eingeschickt.

Eisengehalt der betreffenden Schlacken [1]), sobald dieselben vom garen Ofengang herrühren wie bei Analyse I und II. Trotz höherem Eisengehalt wie in Nr. III ist der Gehalt an Phosphor darin etwas geringer. Nr. IV zeigt die Analyse einer Singulosilicat-Schlacke, aber keinen so hohen Phosphorgehalt. Die Schlacke ist für dessen Aufnahme zu sauer, nahezu ähnlich zusammengesetzt wie Lothringer Schlacke, was Kieselerde, Thonerde und Kalk betrifft, jedoch im Mangangehalt der letzteren überlegen. Alle Schlacken sollen von derselben Hütte und aus gleichen Beschickungs-Materialien herrühren.

	I.	II.	III.	IV.
Kieselerde	27,35	27,32	28,00	34,50
Thonerde	9,67	10,28	13,33	16,46
Eisenoxydul	0,98	0,61	3,61	Spur
Manganoxydul	14,14	16,73	12,12	11,18
Kalk	34,70	36,71	33,28	30,27
Magnesia	2,15	2,30	2,21	1,84
Baryt	—	—	0,94	—
Schwefelcalcium	4,25	3,28	3,46	4,87
Phosphorcalcium PCa	2,54	2,08	2,04	0,23
giebt Phosphor	1,11	0,91	0,89	0,10
giebt Phosphorsäure	2,54	2,08	2,04	0,23
Sauerstoff-Verhältniss	100:128	100:138	100:135	100:106
Roheisen-Qualität	gar weissstrahlig	gar weissstrahlig	matt weissstrahlig	Spiegel grauer Rand

II. *Herstellung des Roheisens.*

Der Winderhitzungsapparat von F. Staub in Neunkirchen (*D. R. P. Nr. 10,460) soll mit eisernen Kugeln gefüllt werden (wohl nicht für Hochöfen). — F. Hanak in Zwittowka (*D. R. P. Nr. 11,288) verwendet zur Winderhitzung einfach vom Feuer bespülte Röhren, — F. Lürmann in Osnabrück (*D. R. P. Nr. 12,331) gemauerte Kammern.

---

1) In Schlacke I. kann der Phosphor nicht als Fe_4P enthalten sein, denn 0,98 FeO enthalten nur 0,76 Fe und diese können nur 0,105 P binden statt 1,11 P. Aehnlich ist es in Schlacke II. In Schlacke III. geben 3,61 FeO = 2,94 Fe und diese binden als Fe_4P statt der gefundenen 0,89 P nur 0,402 P. Zur Vergleichung folgt hier die Analyse einer Hochofenschlacke von Ars in Lothringen vom 20. Juli 1877 bei Zuschlag von 1 Proc. Potasche. Mit Ausnahme von Kali und Phosphorsäure sind die Luxemburger und Lothringer Schlacken ähnlich zusammengesetzt auf vielen dortigen Werken.

Kieselerde	36,687
Thonerde	19,289
Eisenoxydul	1,75
Kalk	36,46
Kali	1,572
Phosphorsäure	0,701
Schwefel	0,59
Rest Magnesia, Natron u. dgl.	2,958

Nach J. M. Hartmann[1] ist es falsch, die Rast des Hochofens nach unten zu zu verengen. Er glaubt, dass die Schmelzzone scharf nach oben begrenzt sei, so dass bei einer schnell zulaufenden Rast ein Klemmen und Hängenbleiben der direkt über der Schmelzzone liegenden [illegible] würde. Um dies zu vermeiden, gebe er der Rast eine cylindrische Gestalt, wodurch die Gesammthöhe des Ofens um etwa 10 Proc. bis zu 25 Meter vergrössert wird. — Angaben über die Anlagen eines Hochofens auf den Edgar Thomson Steel Works giebt Jul. Kennedy[2]. — N. Lilienberg und G. Emmerling[3] berichten über die direkte Darstellung des Eisens aus reichen Erzen im Siemens'schen Drehofen, wie sie diesen Process auf einigen Werken in Nordamerika gefunden haben.

Die Verwendung der Braunkohle bei der Roheisenerzeugung findet nach F. Kupelwieser[4] mit Erfolg seit November 1876 bei dem Hochofen in Zeltweg statt, wo man seit jener Zeit ununterbrochen mit einem Zusatz von 40 bis 50 Proc. an Braunkohle arbeitet. In Kalan (Siebenbürgen) soll selbst ein Zusatz von 70 Proc. Braunkohle erreicht sein. Theoretisch steht der Verwendung von roher Braunkohle so wenig etwas entgegen, als der Verwendung von verkohlten Braunkohlen, wenn die Vorbereitungsräume des Ofens genügend gross sind, um die Verkohlung im Ofen selbst ausführen zu können. Die Anwendung der rohen Braunkohlen gewährt vielleicht den Vortheil, dass die eigentlichen Verkohlungskosten entfallen, dass reichere Gase erhalten werden und die Menge der Gase vermehrt wird. Bei der praktischen Ausführung der Roheisenerzeugung mit Braunkohlen können wegen des Zerfallens derselben beim Verkohlen nur die Mittel in Frage kommen, welche unter den gegenwärtigen Umständen geeignet erscheinen, einen möglichst grossen Antheil des zur Erzeugung des Roheisens verwendeten Brennstoffes durch Braunkohlen oder daraus erzeugte Verkohlungsprodukte zu ersetzen. Als solche sind hervorzuheben die Anwendung stärkerer Windpressung und möglichster Korngrösse der Beschickung. Einen grossen Einfluss auf die Möglichkeit, viel Braunkohle verwenden zu können, wird auch die Gestalt des Ofens haben. Man kommt bei der Bestimmung der Gestalt auf zwei Bedingungen, die schwer nebeneinander erfüllt werden können. Gichtet man rohe Braunkohlen, so bedarf man eines verhältnissmässig grossen Vorbereitungsraumes, der vielleicht nur dadurch verkleinert werden kann, wenn man heisse Erze zu gichten und dadurch die Vorbereitung der Kohle zu fördern vermag. Die zweite Bedingung ist die, dass man

1) Zeitschrift des berg- und hüttenm. Ver. f. Steiermark und Kärnthen 12 p. 161.
2) Engineer 49 p. 269.
3) Jern Kontorets Ann. 1881 p. 132 und 243.
4) Zeitschrift des berg- und hüttenm. Ver. f. Steiermark und Kärnthen 1881 p. 261.

den Ofen nicht zu hoch macht, damit die Schmelzsäule nicht zu dicht gelagert ist. Die beim Betriebe von Hochöfen mit rohen Steinkohlen und leicht verreiblichen Anthraciten gemachten Erfahrungen haben an vielen Orten gezeigt, dass zu hohe Oefen für diesen Fall nicht empfehlenswerth sind. Ebenso sollen Oefen, welche im Kohlensack zu weit sind, möglichst vermieden werden, damit die Gase den ganzen Querschnitt des Ofens gleichförmig zu durchdringen vermögen. Ein auf den ganzen Querschnitt des Ofens gleichförmig vertheilter Wind von entsprechender Pressung und möglichst hoher Temperatur wird den Betrieb wesentlich erleichtern. Unter diesen eben angeführten Bedingungen wird man allerdings Roheisen nicht mit Braunkohle allein erblasen können, man würde aber gewiss auf einen bedeutenden Procentzusatz bei Verwendung von Braunkohle kommen und diesen regelmässig einhalten können. Für die Reduction und Schmelzung von 1 Kilogrm. im Hochofen erzeugten Roheisens sind etwa 3400 W.-E. erforderlich; davon entfallen:

auf die Reduction annäherungsweise	2000	W.-E.
„ „ Schmelzung des Roheisens	300	„
„ „ „ der Schlacke	6—800	„
„ „ Zerlegung des Kalksteines, Wassers u. dgl.	2—300	„
	3400	W.-E.

Man kann daraus ersehen, dass der grösste Theil der calorischen Arbeit auf die Reduction entfällt. Dass die Reduction der Eisenerze durch Braunkohle durchführbar ist, haben die Versuche Chenots und Blairs gezeigt. Die Schwierigkeiten folgten erst bei der Weiterverarbeitung des erzeugten Eisenschwammes, und es drängt sich die Frage auf, ob dieser Theil der Arbeit nicht zweckmässiger in kleinen Schachtöfen mit verkohltem Brennmateriale, als, wie Blair dies versuchte, in Siemensöfen durchgeführt würde. Die Schwierigkeit der getrennten Reduction und Schmelzung sind dabei allerdings zu berücksichtigen. Es erscheint daher noch immer für das Richtigste, unter den gegenwärtigen Verhältnissen nicht so sehr die alleinige Verwendung der Braunkohle, sondern die möglichst vollständige Mitverwendung von Braunkohlen beim Hochofenbetriebe anzustreben und den Hochofenprocess mit dem Bessemerprocess, in gewissen Fällen mit dem Martinprocesse, in Verbindung zu bringen, um durch diese Combinationen den kürzesten und ökonomisch vortheilhaftesten Weg zur Erzeugung von Flusseisen einzuschlagen.

N. A. Jossa[1]) bespricht sehr eingehend den Stand der Roheisenindustrie in Russland. Die Vorbereitung der Erze besteht gewöhnlich nur im Rösten und Zerkleinern, seltener im Waschen (Kiselovo). Die Röstung erfolgt grösstentheils in Haufen, meist gleich bei der Grube, seltener in Oefen und wird als Brennmaterial beinahe durchgehends Holz (so auf Gora-Blagodat 1 Kubikmeter Holz auf

1) Dingl. Journ. 239 p. 219.

2500 Kilogrm. Erz, auf Visokaja-Gora im Raschett-Ofen 1 Kubikmeter Holz auf 3145 Kilogrm.) und nur bei einigen auf den Hüttenwerken (von Malcev, Stroganov u. A.) selbst gelegenen Rostöfen Hochofen-Gichtgase angewendet. In den letzten Jahren wurden zu Katakov Schachtröstöfen nach steirischem Modell mit Benutzung der Hochofen-Gichtgase aufgestellt und auf mehreren ärarischen, Brauneisenstein schmelzenden Werken der von Bergingenieur Moskvin construirte, aus einem System von gusseisernen Segmenten zusammengesetzte, über der Gicht angebrachte Apparat, aus welchem die mittels der Gichtflamme gerösteten Erze nach Lösung des die Segmente zusammenhaltenden Verschlusses noch glühend in den Ofen gelangen. Die zum Hochofenbetriebe erforderliche, meist aus Fichten- und Birkenholz erzeugte Holzkohle gewinnt man gewöhnlich in stehenden (Nordosten von Russland, Polen), seltener in liegenden (Bezirke unter Moskau) Meilern, mitunter auch in Oefen, von welchen zwei Systeme, das Mosolovski'sche (mit 24,5 bis 156 Kubikmeter) im Nordosten Russlands und das Schwarz'sche in Finnland und Olonec (mit 150 bis 300 Kubikmeter Ofeninhalt), in Anwendung stehen. Holz verwendet man an einigen Orten Mittelrusslands und Finnlands im lufttrockenen oder gedörrten Zustande, gespalten und in Stücke von nicht mehr als 34 Centim. Länge geschnitten. Die Hochöfen, meist älterer Construction, mit massivem Rauhgemäuer aus Ziegeln oder Stein hergestellt, haben gewöhnlich Schacht und Rast von rundem, den Schmelzraum von rechteckigem Querschnitt. Die Kernmauerung besteht, was das Gestell betrifft, meist aus Gestein, mit welchem Material häufig auch Schacht und Rast ausgestockt sind. Ziegelconstructionen werden seltener getroffen. Die Gicht ist meist offen, die Gase treten entweder unmittelbar ins Freie, oder werden durch Abzugskanäle abgeleitet. Auch die Brust ist gewöhnlich offen; geschlossen erscheint dieselbe nur bei einer kleinen Gruppe in Centralrussland und bei einigen Oefen am Ural und im Königreiche Polen. Formen findet man meist 2 bis 3, mitunter auch nur 1 Stück, doch von grossem Durchmesser, bei gewöhnlich kaltem oder höchstens nur schwach gepresstem Wind. Die Höhe und der Durchmesser der Oefen ist sehr verschieden, so findet man in Finnland und Olonec meistens Hochöfen von nur 9 bis 10,5; am Ural dagegen meist von 15 Meter und mehr Höhe, während in Mittelrussland 12 Meter die durchschnittliche Ziffer sein dürfte. Die Möllerung wird meist erst am Gichtboden vorgenommen, Erz- und Kohlenbeschickung meist nur mit Hand, mitunter auch mittels Aufgebekästen gegichtet. Man gattirt beim Holzkohlenbetriebe gewöhnlich auf Bisilicatschlacke. Am Ural schmilzt man auf graues oder halbirtes Roheisen und erhält in Folge der Reinheit der Magneterze reines, zur Fabrikation von Stahl und Eisen vorzüglich geeignetes Roheisen, während Giessereiroheisen nur durch Zuschläge erhalten wird. Brauneisenstein von Visokaja-Gora, mit Mangan haltigen Erzen gattirt, liefert zu Jurjazan Spiegeleisen mit 10 bis 12 Proc. Mangan. Ferromangan wird dagegen blos in Tagilsk

erzeugt. Vorzügliches Giessereiroheisen erzeugt man im Nordosten Russlands aus reinem Brauneisenstein (Kamensk-Kasla) und aus Sphärosiderit (Peskov). Mittelrussland, Olonec und Polen geben viel Gusswaare unmittelbar vom Hochofen. Finnland (Gubernium Äbo und Njuländ) erzeugt in den am Meere gelegenen Werken prachtvolles Raffinerieroheisen aus schwedischem zur See bezogenem Eisenglanz, wogegen die inländischen Erze nur Phosphor haltige Produkte liefern.

Von Interesse sind die Vergleiche der Resultate einiger russischer Werke mit unter gleichen Verhältnissen arbeitenden westeuropäischen Hütten bezüglich der Gestehung und des Verbrauchs an Brennmaterial. Magneteisenstein mittels Holzkohlen verarbeiten schwedische Oefen und kommt die Längshütte, welche Erze von 51 bis 52 Proc. Gehalt mit Fichtenkohlen verschmilzt, den russischen Verhältnissen am nächsten. Der Hochofen ist 15 Meter hoch, 2,28 Meter breit, sein Inhalt 88 Kubikm.; er giebt mit Wind von 210 bis 250° bei 60 Millim. Pressung in 24 Stunden 1,6 Tonnen Eisen. Auf 2 Kubikm. Kohle fallen 0,671 Beschickung mit 0,344 Tonnen Eisen, d. i. auf 100 erzeugtes Roheisen (69 Proc. graues Giesserei- und 31 Proc. Bessemerroheisen) kommen 75 Kohle und für 1 Tonne Erzeugung in 24 Stunden 5,34 Kubikm. Ofeninhalt. Dagegen erfordert der Hochofen auf Nischnje-Tagilsk, welcher grössere Dimensionen als der schwedische besitzt, Erze von 60 Proc. Gehalt, verarbeitet auf 100 Eisen 93 Kohle und benöthigt für 1 Tonne Erzeugung in 24 Stunden 7,02 Kubikm. Ofeninhalt. Ebenso kann man die Hochöfen, welche die gutartigen und reichen Brauneisensteine vom Südural verarbeiten, mit den steierischen und kärnter Werken, welche die verrösteten Spatheisensteine der alpinen Lagerstätten schmelzen, vergleichen. Die Oefen der österreichischen Alpen unterscheiden sich von den russischen insbesondere durch die geringeren Dimensionen und durch verhältnissmässig viel bedeutendere Erzeugung bei geringerem Kohlenverbrauch. Diese Oefen sind gewöhnlich 10 bis 14,5 Meter hoch, haben einen Fassungsraum von 40 bis 50 Kubikm. und erforderten i. J. 1877 Vordernberger Oefen auf 1 Tonne Erzeugung für 24 Stunden 1,8 bis 2,2 Kubikm. Ofeninhalt, bei einem Kohlenverbrauch von 6,7 bis 7 Kubikm. auf 1 Tonne Eisen, somit auf 100 Eisen 80 Kohle, während der grösste Theil der vergleichbaren russischen Hochöfen, sowohl was Brennstoffverbrauch, als Erzeugungsfähigkeit betrifft, viel schlechtere Resultate giebt. Abgesehen von anderen Umständen mag zu dem günstigen Gange der ausländischen Oefen ihr viel schlankeres Profil mit steilen Rasten, breiterem Schmelzraum, engeren Gichten, geschlossener Brust, ferner auch dies beitragen, dass entgegen den russischen Werken nur geröstete Erze mit guten trockenen Kohlen bei erhitztem Winde verarbeitet werden. Zur Beurtheilung des hochwichtigen Einflusses des erhitzten Windes genügt ein Vergleich des Ofens von Neu-Schajtansk mit dem Ofen von Kynovsk (300 gegen 100°) oder des Kuvinsker mit dem Wiksunsker, oder auf die Resultate des Jurjazanoer Werkes vor und nach Einführung geschlossener Brust, Verengerung der Gicht, womit

man den Kohlenverbrauch bis um 32 Proc. erniedrigte. — Bei der Ferromangan-Erzeugung zu Nischnje-Tagilsk dient zur Schmelzung ein kleinerer Schachtofen. Man verwendet hierzu Manganerz von Lebjazej (I) und Magnetit von Visokaja-Gora (II) von nachstehender Zusammensetzung:

I.

Manganoxydoxydul . .	64,5 Proc.
Eisenoxydoxydul . . .	20,2 „
Kieselsäure	10,2 „

II.

Eisenoxydoxydul . . .	90 Proc.
Kieselsäure	5 „
Thonerde	3 „
Manganoxydoxydul . .	0,6 „
Kohlensaurer Kalk . .	0,9 „
Phosphor	0,02 „

Die Beschickung ist zusammengesetzt aus:

40 Th. gut geröstetem Eisenerz
90 „ Manganerz
5 „ gebranntem Kalk
82 Kilo eigener Schlacke.

Man setzt auf 0,18 Kubikmeter Holzkohle 57 Kilogrm. Beschickung und gehen bei Wind von 250 bis 300° und bis 13,2 Millim. Pressung in 24 Stunden 60 Gichten durch den Ofen, woraus man 1 bis 1,5 Tonnen Metall mit einem Mangangehalte von 40 bis 50 Proc. erhält. Die Schlacke ist bei gutem Ofengange gelblichgrün und leichtflüssig. Ist der Schmelzraum stark ausgebrannt, so wird die Beschickung geändert und auf kieselreiches Roheisen gearbeitet. Man setzt auf 0,18 Kubikm. Holzkohlen 50 Kilogrm. Magnetit, 8 Kilogrm. Quarzsand und erhält Eisen von 3,7 bis 9,5 Proc. Siliciumgehalt. Der Schmelzraum hält gewöhnlich 6 Monate, der Ofenschacht und die Rast leiden wenig. In letzter Zeit erzeugt man auch Ferrosilicium-Mangan mit 40 bis 45 Proc. Mangan, 3 bis 7 Proc. Silicium und 6 bis 8 Proc. Kohlenstoff. — H. B. Froom[1]) macht ebenfalls Mittheilungen über die russische Eisenindustrie, namentlich die Herstellung von Eisenblech.

Ueber die Rettung eines beinahe vollständig eingefrorenen Hochofens Büttgenbach'schen Systemes (mit frei stehendem Schacht und Gestell) auf der Neusser Hütte berichtet Büttgenbach[2]). Der Gestell- und Rastraum waren bis auf eine Höhe von 4 Meter über dem Bodenstein vollständig zugeblasen und mit einer kalten Masse gefüllt und war es unmöglich, Wind in den Ofen einzuführen. Dabei waren die Gestellwände bis auf 150 bis 200 Millim. Dicke weggebrannt, die Gebläseformen lagen 4 Meter über dem Bodenstein und hatten kein Feuer mehr, während der untere Theil des Ge-

1) Engineer 52 p. 127.
2) Wochenschr[illegible] [illegible]reins deutscher Ingenieure 1881 p. *23.

stelles von Rissen bis zu 10 Centim. Breite zerklüftet war. Um den Ofen wieder in Gang zu setzen, wurden die Formen aus dem Ofen genommen, alle Oeffnungen zugestopft, die Gicht zugedeckt und der Ofen sich 4 Tage selbst überlassen. Gleichzeitig stellte man durch Anbohren des Schachtes über dem Tragringe fest, dass ersterer nicht gelitten. man entfernte nun allmälig die Gestellwände zwischen den einzelnen Formgewölben, kratzte die fast kalte Masse, soweit es zur Aufführung eines neuen Gestelles nothwendig war, aus und brach endlich den noch stehen gebliebenen mittleren Pfeiler, welcher die sich in der Mitte der Rast gebildet habende Decke trug, weg. Da letztere erkaltet war, trug sie die ganze im Ofen noch befindliche Beschickungssäule. Nachdem mit dem Fortschritt dieser Arbeiten das neue Gestell wieder fertig gebaut und über jedem Formloch ein Raum für eine Kühlform ausgespart worden, füllte man das Gestell mit 20 Tonnen Koks und 2500 Kilogrm. glasiger saurer Schlacke, deckte die Gicht ab, füllte die um den Raum von etwa 4 Ladungen niedergesunkene Beschickungssäule bis zum Rande der Gicht auf und entzündete das auf dem Boden liegende Holz. Nach 12 Stunden hatte die Koksfüllung unter Einwirkung von nur geringem Winddruck Feuer gefangen, die Formen wurden auf ihre normale Höhe gelegt und frisch geblasen. Nach 9 Stunden wurde die Schlacke abgelassen und 6 Stunden später ein regelrechter Eisenabstich erzielt. Die ausgekratzten kalkigen Massen wogen 30 Tonnen und dauerte die ganze Operation 14 Tage. — T. F. Witherbee[1]) berichtet über die Sprengung einer „Versetzung“ im Hochofen während des Betriebes mittels 6 Kilogrm. Schiesspulvers.

Die direkte Eisenerzeugung aus Erzen, Puddel-, Schweiss- und Hammerschlacken von Ch. M. Du Puy[2]) besteht in einer Vermengung von Erz oder Schlacke mit an Kohlenstoff reichen Substanzen und Flussmitteln, welches Gemisch in dünne Eisenblechkasten gefüllt und in Flammöfen während 3 bis 4 Stunden einer nach und nach sich steigernden Temperatur ausgesetzt wird. Ist die Reduction des Eisenoxydes vor sich gegangen, so werden verschiedene der Kasten sofort zusammengeschlagen, gezängt und in ein und derselben Hitze zu Rohschienen ausgewalzt. Die mehr oder weniger angegriffenen Blechumhüllungen werden dabei nicht entfernt. Versuche, welche mit auf diesem Wege in einer Menge von 50 bis 60 Tonnen dargestelltem Stahl gemacht wurden, zeigten ihn dem besten schwedischen und amerikanischen Stahl gewachsen. Während bei den ersten Versuchen nur Holzkohle als Reductionsmittel verwendet wurde, benutzte man später mit ebenso gutem Erfolge gewöhnliche Steinkohle, Anthracit und Kohlenstaub. Nachdem das Produkt in Tiegeln umgeschmolzen und zu Werkzeugen verarbeitet worden war, zeigten diese sich zur Bearbeitung von Hartguss geeignet. Um das Verfahren für die Praxis ökonomisch ver-

1) Engineering 30 p. 438; Dingl. Journ. 239 p. 468.
2) Journ. Franklin Inst. 112 p. 1; Dingl. Journ. 242 p. 290.

werthbar zu machen, verwarf Du Puy die theueren Blechumhüllungen und formte das Erzgemenge in die Gestalt von Ringen oder Röhrenabschnitten, die sich getrocknet sowohl kalt, als in der Hitze des Flammofens selbst trugen und in grosser Anzahl auf dem Herde des letzteren aufgestapelt, der durchstreichenden Flamme eine grosse Oberfläche zur Abgabe ihrer Wärme boten. Die Röhren werden am zweckmässigsten ähnlich den Drainirröhren hergestellt und haben eine Höhe von etwa 40 bis 48 Centim., einen Durchmesser von 22 Centim. und eine Dicke von 7 Centim. Für den Herdboden des Flammofens hat sich Sand nicht bewährt, wohl aber Schlacke, welche sich mit dem Erz nicht verbindet. Die Festigkeit der Röhren muss so gross sein, dass sie, ohne zu zerbrechen, gehandhabt werden können; das Material aber muss ein solches sein, dass die Röhren im Ofen nicht teigig werden und sich nicht über den Herd ausbreiten. Beides wird am besten durch eine Vermischung von Kalk, Thon, pulverisirtem Erz und Kohle in den richtigen Verhältnissen erzielt; letztere richten sich natürlich nach der Zusammensetzung des zu reducirenden Erzes. Ausserdem können noch Zuschläge, wie Chlornatrium, Mangan u. s. w. zur Entfernung von Phosphor und ananderen Unreinigkeiten zugesetzt werden. Um jedoch den Process mit Vortheil durchführen zu können, ist eine nicht fliessende, sondern nur teigige Schlacke, welche das zu reducirende Gemenge an der Oberfläche glasurartig umgiebt, unumgänglich nothwendig; denn, da es wichtig ist, die Hitze im Anfange des Processes sehr hoch zu halten, so muss kräftiger Unterwind angewendet werden; dies bedingt jedoch eine oxydirende Flamme, die, in die offenen Poren des Gemenges eindringend, schnell das eben reducirte Erz wieder in den Oxydzustand zurückführen würde. Dieses soll durch einen glasigen, den Austritt von im Innern des Gemenges erzeugten Gasen gestattenden, den Eintritt von äusseren Gasen verhindernden Ueberzug umgangen werden. Durch eine richtige Auswahl der basischen Elemente des Gemenges kann endlich eine Entphosphorung und Entschwefelung befördert werden. Beginnt man nun den Process bei einer sehr kräftigen Flamme, so tritt in den Röhren bald eine so heftige Einwirkung der Kohle auf das Erz ein, dass zahlreiche Kohlenoxydflammen aus ihrer Oberfläche hervorschlagen, die sofort mit dem überschüssigen Sauerstoff der Ofengase zu Kohlensäure verbrennen und zu einer wesentlichen Steigerung der Temperatur beitragen. Mit demselben Erfolg kann man das Erz theilweise oder ganz durch Puddelschlacke, welche 50 bis 58 Proc. metallisches Eisen, 16 bis 18 Proc. Kieselsäure und 1 bis 3 Proc. Phosphor enthält, ersetzen. Dasselbe ist der Fall bei Verwendung von Schweissofenschlacke, Walzsinter, Hammerschlag u. s. w. Du Puy hat auf diese Weise aus 3 Tonnen durch Steinkohle oder Anthracit reducirter Puddelschlacke 1 Tonne Rohschienen hergestellt und zwar in Beschickungsmengen von 250 bis 500 Kilogrm., je nach der Grösse des Flammofens. Nachdem das Produkt gewalzt, zerschnitten, packetirt, geschmiedet und zu Draht ausgewalzt worden, konnte man letzteren bis zu einer Dicke von Nr. 16

(1,6 Millim.) ausziehen. Die Schlacke, von welcher dieses Eisen stammte, enthielt mehr wie 2 Proc. Phosphor, welcher Gehalt im fertigen Produkt auf 0,38 Proc. heruntergedrückt worden war.

Auf den Werken der Phoenix Iron Company wurden während 3 Monaten 13,715 Kilogrm. Puddelschlacke, 3675 Kilogrm. Champlain-Erz und 1200 Kilogrm. Hammerschlag, mit Steinkohle und Verschlackungsmaterial vermengt, nach diesem Verfahren verhüttet. Die einzelnen Beschickungen wurden in einen gewöhnlichen Doppelpuddelofen eingesetzt und bestanden theils aus Schlacke allein, theils aus Schlacke und Erz, theils aus Schlacke und Hammerschlag. Die Röhren hatten die früher angegebene Grösse und waren dabei zur noch besseren Umspülung der Flamme mit Queröffnungen versehen. Die durchschnittliche Gangdauer betrug 3 Stunden, das Ausbringen 32 Proc. des Gewichtes des eingesetzten Oxydes. Die das Ausgangsprodukt bildende Schlacke hatte folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	17,710 Proc.
Eisen	54,290
Phosphor	1,960
Schwefel	0,280

Das Champlain-Erz besass einen hohen Phosphorgehalt; das erhaltene Eisen hatte 0,16 bis 0,55 Proc. Phosphor. Durch dieses Verfahren umgeht man also nach Ansicht Du Puy's das oftmals nothwendige Rösten der Erze, den ganzen Hochofenprocess mit seinen Koksöfen und Giessbetten, spart an Zeit und Geld und gewinnt endlich ein besseres Metall als durch den Puddelprocess, wobei man es in der Hand hat, das Produkt in jedem beliebigen Grade zu kohlen.

Nach Egleston[1]) ist die direkte Darstellung von Schmiedeeisen aus Erzen in Herden, die sogenannte Rennarbeit, welche in Deutschland nirgends mehr Anwendung findet, gegenwärtig noch heimisch in einzelnen Distrikten Nord-Amerikas, besonders in den Staaten New-York und New-Jersey, in welchen billige Arbeit, billige Holzkohlen und sehr billige, reine und gleichzeitig arme Erze zu Gebote stehen, welche letztere durch Aufbereitung angereichert werden können, deren sonstige Verwendung aber durch schwierigen Transport unthunlich ist. Die Unreinigkeiten jener Erze bestehen in der anhaftenden Gangart, behufs deren Entfernung die Erze geröstet, zerkleint und aufbereitet werden; die danach im Erze noch zurückbleibenden Unreinigkeiten werden durch den Schmelzprocess selbst entfernt und zwar durch Bildung von Eisensilicaten, da Kieselsäure in den meisten Fällen in genügender Menge gegenwärtig ist. Bekanntlich bezweckt die Rennarbeit eine Reduction des Erzes in Berührung mit Kohle und das Schweissen des reducirten, schwammigen Eisens zu einer Luppe. Jene Reduction erfolgt schon bei niedriger Temperatur und genügt eine niedrige Schweisshitze zur Bildung der Luppe. Jeder höhere Tem-

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 50.

peraturgrad würde Unreinigkeiten ins Eisen führen, besonders auch Kohlenstoff, und die Bildung von hartem, stahlähnlichem Eisen, ja selbst von Roheisen herbeiführen. Aus diesem Grunde kann man für diesen Process keinerlei dichtes Brennmaterial (Koks, Anthracit u. dergl.) anwenden und nicht einmal aus hartem Holze erzeugte Kohlen, da die zu deren Verbrennung erforderliche höhere Windpressung eine für den Process zu hohe Temperatur veranlassen würde. Weiche Holzkohlen sind deshalb das allein passende und in Amerika für die Rennarbeit ausschliesslich angewandte Brennmaterial. Auch zieht man die in Oefen erzeugten Holzkohlen den Meilerkohlen vor, da erstere frei von Sand und Thon sind. Aber trotz dieser Vorsichtsmaassregeln und trotzdem bei Ausführung des Processes unablässig dahin gestrebt wird, eine gleichmässig niedrige Temperatur zu erhalten, so ist das erfolgende Eisen dennoch stets mehr oder weniger stahlartig; dasselbe wird wegen seiner mangelnden Homogenität, gleichzeitig aber wegen seiner Reinheit von fremden schädlichen Bestandtheilen grösstentheils zu der Fabrikation von Siemens-Martin-Stahl und Tiegelgussstahl verwandt. Die in den Erzen befindliche Kieselsäure verbindet sich mit oxydirtem Eisen und bildet eine flüssige Schlacke, welche die Luppe bedeckt und dieselbe vor Oxydation wie gleichfalls vor Kohlung schützt; auch umhüllt diese Schlacke die einzelnen reducirten Eisentheilchen und unterstützt dadurch das Zusammenschweissen derselben. Die stattfindende niedrige Temperatur begünstigt die Entfernung etwa vorhandenen Phosphors, von welchem der grösste Theil verschlackt wird und nicht wieder reducirt werden kann, weil eben die Temperatur nicht hoch genug ist.

Bei Inbetriebsetzung eines Rennherdes bedeckt man den Herdboden mit Kohlenklein, füllt den Herd mit Holzkohlen und entzündet letztere, während man allmälig verstärkten Wind darauf wirken lässt. Der Herd erhält dadurch nach Verlauf von einigen Stunden die für den Process geeignete Temperatur. Zängeschlacken der vorigen Luppe werden dann in's Feuer gegeben, hierauf 2 Körbe Holzkohlen und auf diese das Erz mit Schaufeln, welche etwa 17 Kilogrm. Erz fassen können; im Ganzen werden etwa 15 solcher Schaufeln Erz aufgegeben, und zwar etwa alle 20 Minuten 2 bis 3 Schaufeln. Die etwa alle 3 Stunden erhaltenen Luppen wiegen 150 bis 200 Kilogrm. Die folgenden Analysen betreffen Schlacken verschiedener Stadien einer und derselben Operation; Schlacke Nr. 1 war beim ersten Beginn des Processes erfolgt und ist Schlacke Nr. 3 die am Schlusse der Operation fallende. Bemerkenswerth in diesen Analysen ist die Zunahme der Phosphor- und Titansäure in Schlacke Nr. 2 und die Abnahme dieser Stoffe in Schlacke Nr. 3.

	1.	2.	3.
Metallisches Eisen . .	3,19	3,68	1,24
Eisenoxydul	48,57	49,74	49,67
Eisenoxyd	8,06	4,93	11,17
Manganoxydul . . .	0,61	0,40	0,64
Thonerde	1,60	0,80	—
Kalk	5,54	5,37	6,16

Magnesia	2,29	2,22	2,29
Titansäure	1,36	6,26	4,46
Phosphorsäure	0,03	0,40	0,05
Kieselsäure	26,38	24,60	25,93
Schwefel	0,25	0,37	0,00
Kohlenstoff	1,18	0,33	0,22

Bildung und Verwerthung der Schlacken. Das Verhalten der Magnesia bei der Schlackenbildung untersuchte A. Ledebur[1]). Nach bisherigen Annahmen und Beobachtungen befördert ein Magnesiagehalt bis zu einer gewissen Grenze die Schmelzbarkeit der Kalk-Thonerde-Silicate; über die Grenze hinaus wird die Schlacke strengflüssiger und es erfolgt ein graphitreiches graues Roheisen, dessen Bildung ausser durch die grössere Strengflüssigkeit der Beschickung noch dadurch begünstigt wird, dass die Magnesia als schwächere Base die Reduction von Silicium aus der Schlacke erleichtert. Ausser für die Schmelzbarkeit der Beschickung kommt aber auch noch das Verhalten der Magnesia zur Entfernung eines Schwefelgehaltes in Rücksicht, und findet man in chemischen Handbüchern die, aber der näheren Nachweisung entbehrende Angabe, dass die Affinität des Magnesiums zum Schwefel eine geringere sei, als die des Calciums. Nach beiden Richtungen hin angestellte Schmelzversuche im Kleinen haben Nachstehendes ergeben: Der Schwefelgehalt war im Allgemeinen geringer bei den Roheisenkönigen mit magnesiafreier Schlacke, nur bei Bisilicatschlacken ein annähernd gleicher. Umgekehrt wie der Schwefelgehalt der Könige verhielt sich derjenige der Schlacke, er war in den Kalkschlacken grösser, als in den magnesiahaltigen. Der Schwefelgehalt des Roheisens steigt und fällt mit dem Kieselsäuregehalt der Schlacken und ist das Roheisen bei den Magnesiaschlacken des Singulo- und Vierdrittel-Silicates deshalb immer noch ärmer an Schwefel, als dasjenige der Kalkschlacke des Bisilicates. Hinsichtlich der Schmelzbarkeit der Schlacke wurde beobachtet, dass, während das Magnesiasingulosilicat noch ziemlich gut schmolz, das Magnesiavierdrittelsilicat nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden konnte. Die schwarzgraue Farbe der basischen Magnesiaschlacken stimmte mit der der Thomas'schen Ziegeln überein.

Die Bildung von Aluminaten im Hochofen untersuchte W. Muirhead[2]). Bei der Untersuchung sowohl von Bessemer- als von Roheisen-Schlacken fand der Verf., wenn der Gang des Ofens ein regelmässiger war, dass dieselben durch Behandlung mit Salzsäure stets völlig zersetzt wurden. Er glaubt, dass diese Prüfung allein einen guten Fingerzeig auf den Gang des Ofens gäbe, so dass man, wenn die Schlacken durch Salzsäure zersetzt werden, auf einen richtigen, im umgekehrten Falle aber auf einen nicht normalen Gang des Ofens schliessen

1) Zeitschrift des berg- und hüttenm. Ver. f. Steiermark und Kärnthen 1881 p. 53.
2) Iron 16 p. 292.

könne. Folgende Analysen zeigen die Zusammensetzung von **Schlacken** und der zugehörenden unlöslichen Rückstände:

Bestandtheile	Schlacke					
	I	II	III	IV	V	VI
Kieselsäure	24,92	28,74	27,01	26,46	27,53	27,64
Thonerde	11,62	13,46	13,00	17,80	18,06	16,24
Kalk	35,84	27,72	39,30	35,50	36,30	37,06
Magnesia	9,16	9,70	9,00	10,80	11,10	10,60
Unlöslicher Rückstand	17,40	17,88	10,82	8,18	6,07	9,04
	98,94	97,50	99,13	98,74	99,06	100,58
Unlöslicher Rückstand:						
Thonerde	68,11	67,98	65,88	68,92	68,72	74,00
Kalk	8,48	9,39	14,96	—	—	—
Magnesia	23,41	22,63	19,16	31,08	31,28	26,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Gesammtmenge der Thonerde betrug in Schlacke I 23,64 Proc., der Magnesia 13,39 Proc., in II Thonerde 25,36 Proc., Magnesia 13,80 Proc.; in III Thonerde 20,05 Proc., Magnesia 11,05 Proc. Diese Rückstände bestehen somit aus einem Doppelaluminate von Magnesia und Kalk oder auch aus einfachem Magnesiaaluminate. Schlacken I und II rühren von einem heiss gehenden Ofen her, der vorzügliche Qualität, aber wegen schwerer Schmelzbarkeit und Zähigkeit der Schlacke, nur eine geringe Ausbeute an Eisen gab. Schlacke III stammte von einem heiss gehenden Ofen, mit sehr geringer Eisenausbeute, IV von einem Ofen mit etwas grösserer Ausbeute, wie der vorige an Eisen erster Qualität, V von einem Ofen mit geringer Ausbeute an Eisen von minderer Qualität, endlich Schlacke VI von einem solchen mit Eisen von mittlerer Qualität und Ausbeute. Muirhead beobachtete, dass die Aluminat enthaltenden Schlacken sehr dick und zähflüssig sind, wodurch die geringe Ausbeute an Eisen beim Auftreten solcher Schlacken genügend erklärt wird. Zur Bildung der Aluminate ist eine hohe Temperatur erforderlich, so dass, beim Zutreffen der übrigen Bedingungen, desto mehr Aluminate entstehen, je heisser der Ofen geht. Die Bildung derselben wird durch die Gegenwart von grösseren Mengen Magnesia bedeutend unterstützt.

Leuchtende Hochofenschlacke wurde von G. A. Frank[1]) beobachtet. Der Gang des Hochofens der Saynerhütte wurde auf die Darstellung von hochgarem grauem Roheisen geführt, welches nachher beim Bessemerprocess Verwendung finden sollte. Durch den hochgaren Gang wurde bei möglichst basischer Beschickung bis zu einem gewissen Grade eine Verschlackung des Phosphors erzielt. Die Möllerung be-

1) Stahl und Eisen 1881 p. 132.

stand aus 80 Th. Naussauer Rotheisenstein und 20 Th. Horhäuser Brauneisenstein unter Zusatz von Lahnkalk. Die gefallene Schlacke, welche weder in ihrer äusseren Beschaffenheit, noch nach ihrer chemischen Zusammensetzung eine Aehnlichkeit mit der gewöhnlich dort erzielten Schlacke zeigte, unterlag bei allmähligem Erkalten an der Luft einer Zersetzung unter Lichterscheinung; der in heissem Zustand noch feste Schlackenklotz zerfiel später beim Kälterwerden knisternd zu staubförmigem Pulver und leuchtete dabei die handwarme Masse in demselben Licht, wie es durch Reiben des Phosphors hervorgerufen wird; nach dem vollständigen Zerfallensein und Erkalten der Schlacke liess die Lichterscheinung nach und verschwand zuletzt gänzlich; bei dem ganzen Vorgang war kein Geruch bemerkbar. Diese Erscheinung wurde bei der beihaltenen Möllerung und bei hochgarem Gang des Ofens wiederholt beobachtet. Analysen der Möllerung, des erblasenen Eisens und der gefallenen Schlacke ergaben folgende Resultate:

Möllerung		Roheisen		Schlacke	
SiO_2	= 14,288	Si	= 1,092	SiO_2	= 38,715
CaO	= 24,334	Ca	= 0,734	CaO	= 45,452
MgO	= deutl. Spur	Mg	= Spur	MgO	= 0,879
MnO_2	= deutl. Spur	Mn	= 0,277	MnO	}
Fe_2O_3	= 52,292	Fe	= 97,432	Fe_2O_3	} = 15,049
Al_2O_3	= 8,554	Al	= 0,000	Al_2O_3	}
P_2O_5	= 0,258	P	= 0,181	P_2O_5	= 0,045
	99,726		99,716		100,140

Die Anwendung von Hochofen- und Bessemerschlacken als Versatz in Bergwerken[1]) findet auf Zeche Gräfin Laura statt, welche theils neben der Alvenslebener Hütte liegt, theils sich unter derselben erstreckt. Die hierbei verwendete Schlacke wird vom Hochofen in gusseiserne Wagen abgestochen und nach dem Erkalten die Kastenwände der letzteren abgehoben. Die Blöcke gelangen dann auf Abkühlungsbänke und werden zuletzt mit dem Fäustel zerschlagen. Die Schlacken von 6 Hochöfen, ihrer Beschaffenheit nach Singulo- bis Bisilicate und je nach dem Ofengang dicht, d. h. glasig oder steinig, in welchem Falle sie ausserordentlich fest sind oder porös, so dass sie vollständig zerbröckeln, werden durch dicht neben der Hochofen- bezieh. Bessemeranlage liegende Duckel in die Grube gestürzt und durch Pferde- oder Bremsbergbetrieb an den Ort ihrer Verwendung gebracht. Die Erfahrung im Betriebsjahr 1879/80 hat erwiesen, dass die Holzkosten (Stempel u. dergl.) für 100 Kilogr. Kohlen bei dem gewöhnlichen Abbaubetriebe 1,85 Pf., bei dem Betriebe mit Schlackenversatz nur 1,02 Pf. ausmachen. Dabei betrug die Mehrbeförderung der in Folge von Schlackenversatz gewonnenen Kohlen im letzten Vierteljahre 17,686 Tonnen und die Selbstkosten dafür 30,305,53 Mark, so dass sich dieselben für den Centner auf 8,59 Pf., gegen 13,55 Pf. beim gewöhnlichen Betrieb stellten. 100 Kubikmeter loser Schlacke liefern

1) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1881 p. *67.

80 Kubikmeter Versatzmaterial, welches sich sofort fest zusammensetzt und alsdann dem etwa entstehenden Druck des hangenden Gebirges Widerstand zu leisten vermag. Eine nachträgliche Volumenverminderung findet in einem Zeitraume eines Jahres um 0,05 Proc. statt. Neben der Ersparung der Kosten des oft weiten Transportes der Schlacke zu den ausgedehnten theueren Haldenplätzen hat der Schlackenversatz für den Bergbau die Vortheile, dass eine grosse Anzahl neuer Gewinnungspunkte für die Kohlen gewonnen werden, zugleich aber dadurch eine Ermässigung der für Tagebrüche zu zahlenden Grundentschädigungen herbeigeführt wird. Ausserdem werden Grubenbrände, da keine Kohle mehr stehen bleibt, vermieden.

Hochofenschlacke wird in Grossbritannien[1]) ausser zur Herstellung künstlicher Steine zur Glasfabrikation verwendet (Jahresber. 1878 S. 88). Die Schlacke wird direkt vom Hochofen genommen und fliesst in Kästen ab, welche auf Wägen stehen, in Mengen von beiläufig 250 Kilogr. In diesen Kästen wird sie auf ziemlich weite Entfernung zu der Glashütte transportirt und kommt daselbst in einen Siemens'schen Regenerator-Gasofen mit continuirlichem Betrieb und mit einem Wilson'schen Gasgenerator. Das Material wird zuerst auf einem vertieftem Herde eingeschmolzen, fliesst dann über eine Brücke in ein zweites, sogenanntes Sammelbassin und wird aus diesem von den Arbeitern durch eine Reihe von Löchern in gewöhnlicher Weise entnommen und zu Bouteillen und anderen Artikeln in gewöhnlicher Weise verblasen. Howson und Wilson geben an, dass sie mit einem ihrer Gasgeneratoren keinen grösseren Verbrauch als etwa 500 bis 600 Kilogr. Kohle für 1000 Schlackenglas haben. In dem Schmelzherd werden der Schlacke Alkalien und Sand, färbende und entfärbende Materialien, je nach Bedarf, Qualität, Farbe und Zusammensetzung des benöthigten Glases beigegeben. Die verwendete Schlacke ist von den Oefen in Finedon in Northamptonshire bezogen, eine sehr kieselreiche Schlacke, wie aus nachfolgender Analyse zu ersehen ist:

Kieselsäure	38,00
Thonerde	14,87
Eisenoxydul	0,36
Manganoxydul	0,39
Kalk	38,19
Magnesia	1,90
Titansäure	1,00
Kohlensaures Kali	1,58
Calciumsulfid	2,79
	99,08

Um Flaschenglas von gleicher Qualität und von gleichem Aussehen wie für französischen Champagner und Claret zu erzeugen, werden etwa 50 Proc. Schlacke verwendet. Für Flachglas findet dasselbe Verhältniss

1) Zeitschrift des berg- und hüttenm. Ver. f. Steiermark und Kärnthen 1880 p. 353.

oder eher noch etwas weniger von Schlackenzugabe statt; bei Glas für schwere Artikel wird aber eine grössere Menge Schlacke verbraucht. Die Bouteillen sind angeblich fester als die auf dem gewöhnlichen Wege erzeugten.

Zur Herstellung eines hydraulischen Mörtels aus Hochofenschlacke[1]) wird auf den Tees Iron Works in Middlesbrough Schlackensand mit dem weissen Kalkstein von Essex im Verhältniss von 4:7 gemischt und in einem gewöhnlichen Cementofen gebrannt. Die Zusammensetzung der Schlacke war:

SiO_2 = 38,25	CaO = 31,56	CaS = 2,95
Al_2O_3 = 22,19	MgO = 4,14	Fe_2O_3 = 0,91

Der aus dieser Mischung zusammengesetzte Mörtel hatte in 3 Tagen eine grössere Festigkeit als Portlandcement.

Phosphorsäure haltige Schlacken werden nach S. G. Thomas in London (D. R. P. Nr. 13,544) in Salzsäure gelöst, die Lösung wird nach Trennung der Kieselsäure mit Kalk gefällt. Der Niederschlag wird mit schwefelsaurem Natrium und Kohle geschmolzen, das so gebildete phosphorsaure Natrium ausgelaugt.

III. *Eisengiesserei.*

Der Cupolofen von Hamélius in Paris (*D. R. P. Nr. 10,848) besitzt zwei Reihen Formen über einander, deren Achsen sich im Centrum des Ofens schneiden. Die oberen Formen werden durch einen Rohrstutzen gespeist, der sich von aussen vom ringförmigen Windkasten aus abzweigt, in welch letzteren die unteren Formen münden. — Ph. Ant. Fauler in Freiburg, Baden (*D. R. P. Nr. 12,563) setzt den Schacht von Cupolöfen aus einer Anzahl von auf einander gestellten auswechselbaren Ringen zusammen. — Drei Cupolöfen der Albany and Rensselaer Iron and Steel Works in Troy[2]) 8,8 Meter über der Hüttensohle aufgestellt, versorgen zwei dicht neben einander stehende Birnen mit grauem Eisen. Sie haben einen herunterklappbaren Boden, einen besonderen Schlackenabstich und 8 Düsen mit einer Mundöffnung von 13 Millim. Höhe und 20 Millim. Breite und werden mit 65 Proc. hartem Anthracit und 35 Proc. Koks beschickt. Das Innere ist nahezu cylindrisch und wird die eigentliche Rast mit feuerfestem Material ausgestampft und da die Ausfütterung nur geringe Dicke hat, durch Schlangenrohre gekühlt. Zwei zusammen arbeitende Oefen sind im Stande, in 24 Stunden 500 Tonnen Eisen niederzuschmelzen[3]). H. J. Haddan in London (*D. R. P. Nr. 14,317) beschreibt Neuerungen in der Herstellung von Metallgussgegenständen und den dazu gehörigen Apparaten, — R. Baker in London

1) Engineering 29 p. 301.
2) Engineering 30 p. *592.
3) Vergl. Dingl. Journ. 239 p. 132 und 465; 240 p. 304.

(*D. R. P. Nr. 14,329) die Herstellung rohrförmiger Hohlkörper, — das Eisenhüttenwerk Marienhütte bei Kotzenau (*D. R. P. Nr. 11,487) eine Formmaschine für Geschirrguss. — E. Hoyer[1]) bespricht die Fortschritte auf dem Gebiete der Formerei.

Zur Ausdehnung des Gusseisens. Entgegen der Ansicht, dass sich geschmolzenes Gusseisen, bevor es aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, nach erfolgtem Guss in der Form ausdehnt und erst beim Erstarren zusammenzieht, schliesst Ch. Markham[2]) aus seinen Versuchen, dass eine derartige Ausdehnung des geschmolzenen Eisens nicht stattfindet. Die Ursache des Aufsteigens eingetauchter Eisenstücke in geschmolzenem Roheisen ist nur in der sich bildenden Kruste zu suchen, welche das Volum des Stückes hinlänglich vergrössert und um das Schwimmen zu bewirken.

Nach L. Forquignon[3]) enthält hämmerbares Gusseisen immer Graphit, welcher selbst bei 400facher Vergrösserung völlig amorph erscheint. Das Gusseisen kann Kohlenstoff verlieren und doch brüchig bleiben, wenn sich kein Graphit bildet; es kann jedoch durch Ausglühen in Kohle hämmerbar werden, ohne Kohlenstoff zu verlieren. 2 Proc. Mangan verhindern die Graphitbildung; versetzt man ein Mangan haltiges Gusseisen aber mit Silicium, so wird es durch Glühen weicher. — Weitere Mittheilungen über schmiedbares Gusseisen machen De Saint-Mortier[4]) u. A.[5]) — Nach Laurent-Cely[6]) cementirt man ganz gewöhnliches Eisen in einem beliebigen Cementirofen, indem man Steinkohle als Cementirmittel anwendet, die Wasserstoff und Ammoniak in grosser Menge entwickelt. Man hat jedoch ein wenig Baryt- oder Kalkcarbonat hinzuzusetzen, um den Schwefel der Steinkohle und möglicherweise auch des Eisens zu binden. Man cementirt nicht vollständig, sondern rasch ein Drittel oder die Hälfte der Eisenstücke je nach der Kohlenstoffmenge, die man binden will und lässt sich dabei weder von der Homogenität des Eisens, noch von der Vertheilung des Kohlenstoffs beeinflussen. Ist der unvollkommen cementirte Stahl erkaltet, so reinigt man ihn in einem sauren Bade und bringt ihn dann in eine emaillirte Retorte, die man auf 600 — 700° erhitzt. Ist diese Temperatur erreicht, so lässt man das Innere der Retorte von einem vollkommen trockenen Wasserstoffgasstrome durchstreichen. Nach einigen Stunden nimmt man den Stahl heraus, der gut adoucirt und dessen Kohlenstoff in der ganzen Masse gleichförmig vertheilt ist; derselbe zeigt nach dem Hämmern ausgezeichnete Beschaffenheit und ist selbst dem Gussstahl vorzuziehen. Derselbe Process kann

1) Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1881 p. 223.
2) Zeitschrift des berg- und hüttenm. Ver. f. Steiermark und Kärnthen 1881 p. 305.
3) Compt. rend. 91 p. 817.
4) Bullet. de Mus. de Belg. 1881 p. 212.
5) Deutsche Industriezeit. 1881 p. 451.
6) Technolog. 1880; Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 367.

auch auf Bessemerblöcke angewendet werden, in denen der Kohlenstoff gewöhnlich ziemlich schlecht vertheilt ist. Soll z. B. aus weichem Bessemermetall, dem Kohlenstoff fehlt, Feinstahl erhalten werden, so unterwirft man den Block zuerst einer Cementation mit Stein- oder Holzkohlen und bindet so eine gewisse Menge Kohlenstoff an die Oberfläche des Blockes. Nach dem Reinigen behandelt man denselben in der glasirten Retorte bei derselben Temperatur wie gewöhnliches Schmiedeeisen, so wird der Kohlenstoff in der Masse gleichförmig vertheilt. Derselbe Process passt für hämmerbares Gusseisen, um die entgegengesetzte Wirkung zu erreichen, weil nach der unvollkommenen Entkohlung durch Eisenoxyd der Kohlenstoff sich im Centrum des Stückes überschüssig befindet und nicht an der Oberfläche wie bei Cementirstücken. Die gereinigten Stücke kommen ebenfalls in eine glasirte Retorte und werden bei obiger Temperatur einem trockenen Wasserstoffstrom ausgesetzt. Der Kohlenstoff vertheilt sich wieder gleichmässig in der ganzen Masse, indem er sich von der Mitte nach der Oberfläche verbreitet.

Ofen zur Herstellung von schmiedbarem Guss. Das Glühen und Tempern von Gusswaaren wird noch fast allgemein in einfach überwölbten Oefen ausgeführt, wobei die auf gewöhnlichen Rosten erzeugte Flamme zur Erhitzung der die Gusswaaren enthaltenden Kasten dient, ohne irgend welche Vorrichtung zur bessern Ausnutzung der Wärme. Es ist zwar in England das Regenerativsystem angewendet worden; doch dürfte sich dasselbe für diesen Zweck kaum eignen. Da es beim Tempern wesentlich darauf ankommt, reducirende Flamme zu vermeiden, so kann eine Befeuerung der Temperöfen nach Art der Ringöfen, wie sie vor etwa 17 Jahren von H. Wedding vorgeschlagen wurde, nicht empfohlen werden; wohl aber gestattet die Gasfeuerung leicht eine entsprechende Regelung der Flamme. B. Nehse[1]) hat dem entsprechend i. J. 1879 in der Fabrik der Fischer'schen Weicheisen-Giessereigesellschaft zu Traisen (Niederösterreich) einen Gasringofen mit 12 Kammern erbaut. Jede der 0,5 Meter hohen Kammern hat einen Flächenraum von 4,5 Quadratm. An einem Ende des Ofens ist ein Generator aufgestellt, aus welchem das Gas in entsprechenden Kanälen der jeweilig sich im Feuer befindlichen Kammer zugeführt wird, während die Verbrennungsluft durch 2 bis 3 vorher geglühte Kammern streicht, um diese abzukühlen und gleichzeitig die darin aufgespeicherte Wärme nutzbar zu machen. Die Flamme durchzieht nun 2 bis 3 Kammern vor der im Feuer befindlichen, um sie vorzuwärmen, und wird dann erst nach dem Schornstein geleitet. Der Ofen entspricht vollkommen den gehegten Erwartungen, indem ausser einer bedeutenden Kohlenersparniss eine grosse Bequemlichkeit der Bedienung erreicht worden ist.

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 329.

B. Reinigung des Eisens, Stahl.

M. Ladewig in Königshütte (*D. R. P. Nr. 10,815 u. 11,731) verbesserte den Flammofen von Gidlow (*D. R. P. Nr. 972), — A. Chuchul in Baildonhütte (*D. R. P. Nr. 13,193) beschreibt Neuerungen an Flammöfen, — F. Würtenberger in Ruhrort (*D. R. P. Nr. 13,679) Vorrichtungen zur leichten Auswechslung und Befestigung der Düsenröhren bei Flammöfen.

A. Lencauchez in Paris und C. Sachs in Kalk bei Deutz (*D. R. P. Nr. 10,207 u. 12,092) construirten Vorrichtungen an Puddelöfen mit rotirender Sohle zum Mischen von flüssigem Roheisen mit Zuschlägen, als geröstetes Eisenerz, Aetzkalk mit mehr oder weniger Magnesia und Mangan- oder Wolframhyperoxyd. — Der von der Union, Aktiengesellschaft für Bergbau, Eisen- und Stahlindustrie in Dortmund (*D. R. P. 13,550) patentirte Doppelpuddelofen unterscheidet sich von den bisher bekannten Oefen dadurch, dass der doppelte Fassungsraum nicht durch Vergrösserung der Breite, sondern durch entsprechende Verlängerung des Ofens erzielt wird. Durch Zusammenziehen der beiden Seitenwände ungefähr in der Mitte der ganzen Länge wird der Ofen in 2 Herde getrennt, von denen der eine, der Feuerung zunächst liegende, etwas grösser ist als der andere, an den Fuchs anschliessende. Der Doppelofen hat auf jeder Längenseite etwa in der Mitte jeder Abtheilung je eine Arbeitsthür und kann durch zwei von einander unabhängige Belegschaften bedient werden. Man soll mit diesen Oefen eine Brennmaterialersparniss bis zu 35 und 40 Proc. erzielen können.

Eine zweckmässige Neuerung brachte C. William Siemens in London (*D. R. P. Nr. 13,136) an rotirenden Puddelöfen an. Beim Reduciren von Erzen oder beim Puddeln von Eisen in rotirenden Oefen ist die halbflüssige oder theilweise geschmolzene Masse leicht geneigt, auf dem Ofenfutter zu rutschen, anstatt sich, wie dies erforderlich ist, zu überkugeln und auf diese Weise der reducirenden oder oxydirenden Wirkung der Flamme beständig neue Flächen darzubieten. Um diesem Uebelstande abzuhelfen und gleichzeitig eine Kühlung des Ofenhalses zu bewirken, wird der Ofen an seiner hinteren Seite mit einem oder mehreren ringförmigen oder sonstwie geformten Behältern A (Fig. 2 und 3) versehen, welche den Ofenhals umgeben und von welchen zwei oder mehr Röhren B bis B_3 durch das feuerfeste Ofenfutter hindurch nach einem in der Achse des Ofens liegenden hohlen Drehzapfen C an der Vorderseite des Ofens führen. Die Zuleitungsröhre bringt das Kühlwasser aus einem Behälter nach dem Zapfen C und durch diesen den Röhren B im Innern des Ofens und dem Kühlmantel des Ofenhalses A zu, während die Abflussröhre das Wasser, nachdem es im Ofen umgelaufen ist, wieder in den Behälter zurückführt. Dadurch, dass die durch die Ofenfütterung hindurchführenden Röhren B kühl gehalten werden, erhärtet ein Theil des geschmolzenen

Metalles auf denselben und bildet dieses dort nach innen vorstehende Buckel, welche in Form von Längsrippen durch den Ofen laufen und während der Drehung des Ofens die breiartige Masse zwingen,

Fig. 2.

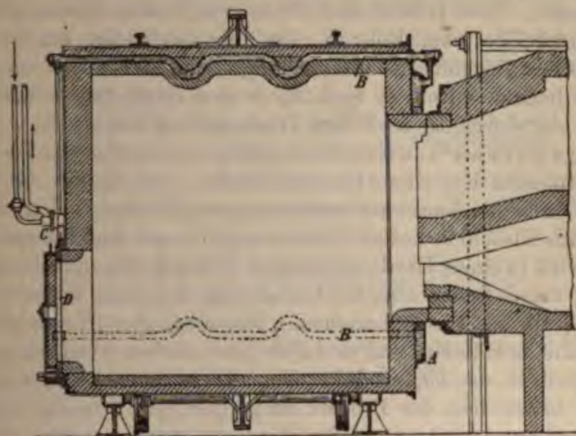


Fig. 3.



sich zu überstürzen und auf dem Ofenfutter zu rollen, anstatt auf demselben zu rutschen. Um die Masse in mehrere Theile zu theilen, damit dieselbe mehrere kleinere Luppen bilde, werden die Röhren *B*, welche der Länge nach durch das Ofenfutter gehen, an bestimmten Stellen nach dem Innern des Ofens eingebogen oder erweitert. Hierdurch entstehen beim Drehen des Ofens durch die sich an diesen Stellen ansetzenden Buckel Erhöhungen auf der Innenfläche des Ofenfutters, welche während der Drehung des Ofens bewirken, dass sich die mehr oder weniger zähflüssige Masse der Quere nach in verschiedene Theile trennt, welche sich während der Drehung des Ofens in ebenso viele Luppen zusammenrollen. Die Beschickungsthür *D* des Ofens befindet sich an der Vorderseite ausserhalb der Mitte, so dass sie sowohl den hohlen Drehzapfen, als auch die von diesem nach dem Ofenfutter abzweigenden Röhren frei lässt. Wenn der Ofen beschickt werden soll, wird er in eine solche Stellung

gebracht, dass die Thür sich über dem Drehzapfen C befindet. Die Beschickung erfolgt alsdann von einer erhöhten Bühne aus. Haben sich die Luppen gebildet, so wird der Ofen in einer solchen Lage angehalten, dass die Thür D in der unteren Stellung geöffnet wird und die Luppen für die weitere Bearbeitung leicht herausgenommen werden können. Das Kühlwasser fliesst vom hohlen Drehzapfen C in Richtung des Pfeiles nach Rohr B, von hier durch eine an der Hinterseite des Ofens liegende Röhre nach B_2, von hier durch ein an der Vorderseite liegendes Rohr E nach B_3 in den ringförmigen Kühlkasten A und von hier durch B_1 nach dem Drehzapfen C zurück [1]).

J. Henderson [2]) in New-York gewinnt beim Puddelprocess als Nebenprodukte Kieselfluorwasserstoffsäure, welche zur Gewinnung des Kaliums aus den Zuckermelassen und aus den Salzsoolen der Salzbergwerke als Kieselfluorkalium benutzt werden soll, und Phosphorsäure. Das Eisen wird in einem Herde gepuddelt, dessen Boden aus gemahlenem Flussspath, dessen Seiten aber aus Walzsinter oder einer anderen reichen Oxydationsstufe des Eisens bestehen. Dabei soll der Flussspath das im Eisen befindliche Silicium und den Phosphor als Gas verflüchtigen, anstatt dieselben in das Endprodukt oder in die Schlacke überzuführen. Der Ofen, in welchem der Process ausgeführt wird, besitzt eine Gasfeuerung, und zwar wird sowohl der Generator zur Erzeugung des Gases, als der Ofen zur Verbrennung dieses Gases mit Gebläseluft gespeist. Der Herd, in welchem das Gas verbrannt wird, besitzt eine runde Gestalt und rotirt, ähnlich dem Pernot'schen Ofen, um eine verticale Achse. Aus diesem Herde treten die verbrannten Gase in eine zweite Kammer, welche dem Puddelraum ähnelt, und schmelzen hier das Roheisen für die folgende Beschickung. Sodann gehen die Gase durch die Feuerrohre eines Kessels und umspülen, auf 150° abgekühlt, die Windleitungsröhren, welche zum Generator führen, um endlich durch ein in ein Wasserbecken tauchendes Rohr in die Atmosphäre zu entweichen. Während des Stillstandes des Ofens wird der Herd mit Flussspath und Eisenerz bedeckt, dann wird Roheisen eingebracht und der Ofen in die höchste erreichbare Temperatur versetzt. Nachdem das Eisen geschmolzen, wird die Temperatur heruntergedrückt und während 20 Minuten auf der der Kochperiode des gewöhnlichen Puddelprocesses gehalten. Sodann wird die Hitze wieder gesteigert und Erzklumpen, Eisenabfälle u. dergl. eingeführt, bis der gewünschte Kohlenstoffgehalt erreicht und das Produkt abgestochen werden kann. Das mit den Feuergasen entweichende Fluorsilicium und Phosphorfluorid zersetzt sich bei Berührung mit Wasser in Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäure einerseits und Phosphorsäure und Fluorwasserstoff andererseits.

L. M. Lindberg in Kohlsva, Schweden (D. R. P. Nr. 13,031) will das Roheisen dadurch frischen, dass er ohne Zuschlag oder

1) Vergl. Dingl. Journ. 235 p. *369.
2) Engineer 50 p. 312.

weitere Bearbeitung auf das geschmolzene Roheisenbad, unter Hinwegblasen der oben aufschwimmenden Schlacke, eine Stichflamme leitet.

Ferd. Fischer[1]) hat im Peiner Walzwerk, welches ausschliesslich stark Phosphor haltiges Roheisen der Ilsederhütte verarbeitet, die aus einem Puddelofen mit direkter Kohlenfeuerung abziehenden Gase untersucht. Wie aus folgender Tabelle zu entnehmen ist, war immer überschüssiger Sauerstoff vorhanden.

Zeit der Probenahme Uhr	Min.	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Bemerkungen
11	9	11,0	0	9,3	79,7	
	15	7,9	0	12,2	79,9	Das Luppenmachen beginnt.
	20	7,9	0	12,0	80,1	
	35	6,8	0	12,3	80,9	
12	—	11,7	0	6,9	81,4	10 Minuten nach dem frischen Einsatz.
	7	10,4	0	8,8	80,8	
	15	11,6	0	7,4	81,0	
	20	12,3	0	6,6	81,1	
	30	11,4	0	7,6	81,0	
	35	10,7	0	8,4	80,9	
8	5	13,4	0	6,6	80,0	Einen Tag später, unmittelbar nach dem [frischen Einsatz.
	15	15,2	Spur	3,4	81,4	
	20	14,7	0	3,8	81,5	
	25	12,3	0	7,0	80,7	
	30	16,6	Spur	2,2	81,2	
	35	16,5	0	2,5	81,0	

Die Umwandlung von Stabeisen in Stahl durch den Cementirungsprocess bespricht R. S. Marsden[2]). Derselbe hat beobachtet, dass fein gepulverte Kohle bei Weissglut in Porzellan eindringt und dasselbe innerhalb einiger Stunden durchwandert. Die geprüften Tiegel waren von Berliner Porzellan, die eingedrungene Kohle konnte unter dem Mikroskope in einzelne Theilchen unterschieden werden und zwar war die Hauptmenge der Kohle in der Glasur und den zunächstliegenden Theilen der Masse vorhanden. Der Verf. sieht in diesem Vorgange einen völlig analogen Fall zur Cementation des weichen Eisens, geeignet diesen Process auf das einfachste zu erklären, zumal die geringen im Porzellan enthaltenen Spuren von Eisenoxyden nicht erlauben, das beobachtete Eindringen der Kohle, wie bei eisenreichen Ziegeln, als Folge der von Bell aufgefundenen Reaction zwischen Kohlenoxyd und Eisenoxyd aufzufassen. Die Thatsache, dass Kohle aus Eisen in ähnlicher Weise ausgezogen, wie bei der Cementation in

1) Dingl. Journ. 238 p. 420.
2) Proc. Roy. Soc. Edinb. 10 p. 712; Journ. chem. Soc. 221 p. 151.

dasselbe eingeführt werden kann (wenn Gusseisen in Hämatitpulver eingebettet zwei oder drei Tage zur hellen Rothglut erhitzt wird) scheint dem Verf. eine Stütze seiner Ansicht zu sein und zu beweisen, dass der Kohlenstoff in dem Cementstahle nicht in chemischer Verbindung mit dem Eisen existire. W. A. Miller hat Gusseisen mit 2,8 Proc. Kohlenstoff (2,217 gebundenem 0,583 als Graphit vorhandenem) in Hämatitpulver geglüht und gefunden, dass dadurch $^4/_5$ des gebundenen Kohlenstoffes entfernt wurden, während der Graphit eine weit geringere Verminderung erlitt. Nach dem Verf. war der letztere der gröberen Form seiner Theilchen wegen zur Wanderung ungeeignet, während der amorphe, sogenannte gebundene das Eisen bis zur Hämatitschichte durchdringen konnte.

J. Riley[1]) und W. M. Williams[2]) besprechen die Entwicklung der Stahlerzeugung. Paul Aube in Paris (*D. R. P. Nr. 12,837) beabsichtigt, Stahl und Leuchtgas gleichzeitig herzustellen, indem er in eine glühende, durch Eisen- und Kohlenschichten gefüllte Retorte Wasserdampf einführt, wobei über den Boden derselben eine Fettsubstanz geleitet werden soll. Die glühenden Eisen-, Holzkohlen- oder Koksmassen sollen den Wasserdampf zersetzen und den Sauerstoff desselben aufnehmen; das Eisen soll sich aber ausserdem auch noch mit einem Theile des Kohlenstoffes der Holzkohle oder der Koks, sowie des aus der Fettsubstanz entweichenden Kohlenstoffes verbinden. Es werden also in der glühenden Retorte Kohlenstoff und Wassertoff frei, welche sich unter Einwirkung der Hitze angeblich zu Kohlenwasserstoff vereinigen, um als Leuchtgas Verwendung zu finden.

A. L. Holley (*D. R. P. Nr. 12,830) beschreibt eine Befestigungsweise der Bessemerbirne am Schildzapfenringe, um das Ausheben der ganzen Birne bei Reparaturen zu ermöglichen. — R. M. Daelen in Düsseldorf (*D. R. P. Nr. 11,361) setzt die Birne aus Haube, Mittelstück, Bodenstück und Boden zusammen, welche bei etwaigen Ausbesserungen leicht ausgewechselt werden. Melaun (*D. R. P. Nr. 13,966) bildet den Mantel der Birne nicht allein aus mehreren in der Horizontalen leicht trennbaren und wieder zusammenzusetzenden Ringen, sondern er zerlegt diese letzteren noch in einzelne Abschnitte, die bei aufrechter Lage der Birne in senkrechten Linien stumpf an einander stossen oder zwischen sich einen Zwischenraum lassen. Eine Verbindung der einzelnen Theile eines Ringes findet nicht statt; dagegen werden die Ringe unter sich durch angenietete Winkeleisen und Keilbolzen verbunden, und da die senkrechten Stösse in den einzelnen Ringen gegen einander versetzt sind, so wird ein Zusammenhang des ganzen Mantels erzielt, welcher ein genügend solider ist, wenn die Materialstärke entsprechend stark genommen wird. Behufs Ausmauerung einer solchen Birne wird der Mantel derselben bis auf das Mittelstück, welches

1) Iron 17 p. 204 und 223.
2) Iron 17 p. 429.

nicht getheilt ist, aus einander genommen. Man mauert sodann, das Bodenstück als Grundlage nehmend, von innen und aussen das Futter der Birne auf und setzt bezieh. befestigt die Ringtheile in dem Maasse auf, als die Herstellung des Futters fortschreitet. Bei einer Ausbesserung des Futters werden die Ringtheile beliebig gelöst und die schadhaften Stellen von aussen, ohne ein Abkühlen der Birne vornehmen zu müssen, ausgebessert. — P. M. Justice in London (*D. R. P. Nr. 13,696) will bei Ausbesserungen das Abschrauben der Windleitung umgehen. — Die Rheinischen Stahlwerke zu Ruhrort und der Hörder Bergwerks- und Hüttenverein (D. R. P. Nr. 14,005) beschreiben ein Verfahren zum Ersetzen eines weggebrannten Futters.

Zum Ausfüttern der Bessemerbirne werden nach G. E. Dering in Lockleys bei Welwyn, England (D. R. P. Nr. 10,762) von der cylindrischen Birne Haube und Boden abgenommen, dann wird ein schwach conischer Dorn in die Birne eingeführt und um diesen herum das Futtermaterial eingestampft. Nun wird der Dorn durch die Birne gedrückt und dadurch das Futtermaterial gegen die Seitenwandungen der Birne gepresst. — Pirath in Frankfurt a. M. (*D. R. P. Nr. 12,321) beschreibt einen Apparat zum Einführen pulverförmiger Stoffe in die Bessemerbirne während des Blasens.

Ueber die Herstellung basischer Ofenfutter. Nach O. Junghann und H. Uelsmann in Königswinter (D. R. P. Nr. 11,539) kann man statt der früher vorgeschlagenen Chloride auch kohlensaures Natrium oder Kalium verwenden. Die Brauchbarkeit des mittels der Chloride hergestellten Ofenfutters wird durch Zusatz von Kryolith erhöht (D. R. P. Nr. 11,561). Das genannte Verfahren kann ferner dahin geändert werden, dass die rohen calcinirten Kalk-, Dolomit- oder Magnesitmassen gemahlen und mit den Bindemitteln gemischt erst zu Chamotte gebrannt und alsdann zur Fabrikation von Ziegeln verwendet werden, wobei die betreffende Chamotte durch Theer, welchem noch bis zu 3 Proc. Bindemittel zugesetzt werden, plastisch gemacht wird (D. R. P. Nr. 13,593 und 13,971). Bei der Verwendung der kohlensauren Alkalien als Bindemittel kann auch gemahlener phosphorsaurer Kalk oder Knochenasche unter Zusatz von einigen Proc. der Alkalicarbonate zum Ausstampfen der Oefen oder Herstellung basischer Ziegel, Muffeln u. dergl. genommen werden (D. R. P. Nr. 13,086). — Nach L. Haarmann in Hannover (Oesterr. P. v. 26. Dec. 1879) wird Dolomit in rohem ungebranntem Zustande gemahlen und mit so viel Kalkmilch gemischt und gut verarbeitet, dass auf 90 bis 98 Gewichtstheile Dolomit etwa 10 bis 12 Gewichtstheile Aetzkalk kommen. Aus dieser Mischung werden Steine geformt und bei hoher Temperatur gebrannt. Die chemische Einwirkung findet in der Weise statt, dass der Aetzkalk sich mit der Kieselerde verbindet, welche stets in einigen Procenten in dem Dolomit enthalten ist und dass kieselsaurer Kalk entsteht, welcher das Bindemittel bildet.

Nach E. Andre in Koblenz (D. R. P. Nr. 12,250) sollen die basischen Massen in schärfster Hitze gebrannt, dann in passender Weise gepocht und gemahlen werden. Das erhaltene Pulver wird mit einem frisch dargestellten schwefelsaures Calcium enthaltenden Bindemittel zu Steinen u. dergl. geformt. Zur Herstellung dieses Bindemittels wird gebrannter Kalk mit wenig Wasser gelöscht und im Augenblicke der grössten Erhitzung die Hälfte des Gewichts an concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, so dass sich sofort schwefelsaurer Kalk bildet, welcher, sobald das erste heftige Aufbrausen vorüber ist, mit den gebrannten und gemahlenen basischen Materialien vermischt wird. Die Masse wird bei einem Zusatz von nur 2 Proc. des Bindemittels derartig plastisch, dass sie unter Anwendung von Druck und Schlag in jede beliebige Form gebracht werden kann.

A. Borsig's Berg- und Hüttenverwaltung in Borsig's Werk, Oberschlesien (D. R. P. Nr. 12,196), will den dolomitischen Kalkstein roh oder gebrannt und fein gepulvert mit 2 bis 3,5 Proc. roher Borsäure oder 3 Proc. geglühtem und gepulvertem Boracit innig mengen. Das erhaltene Gemisch soll direkt trocken oder feucht zur Ausfütterung der Schmelzöfen oder zu Steinen geformt und gebrannt verwendet werden.

Nach Bericht des Hörder Bergwerks- und Hüttenvereins in Hörde und der Rheinischen Stahlwerke in Ruhrort (D. R. P. Nr. 10,631) kann zur Herstellung der basischen Futter auch magnesiafreier Kalk verwendet werden, wenn derselbe nur 1 bis höchstens 15 bis 20 Proc. Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd enthält; von Eisenoxyd dürfen höchstens 6 Proc. vorhanden sein. Die Steine fordern ein um so schärferes Brennen, je weniger Beimengungen sie enthalten. Die genannten Werke haben ferner gefunden (D. R. P. Nr. 10,472), dass der Phosphor auch ohne Nachblasen in die Schlacke geht, wenn so viel Flussspath eingeführt wird, dass dieser etwa $^1/_{10}$ des Gewichts des dreibasischen Kalkphosphats ausmacht, welches durch den Phosphor im Eisen gebildet wird, wenn somit dem Eisenbad 1 Th. Flussspath auf $^3/_4$ Th. Phosphor zugesetzt wird. 1 Tonne Eisen mit 1,6 Proc. Phosphor erfordert somit 12 Kilogrm. Flussspath. Nach dem Zusatz-Patent Nr. 14,468 können an Stelle des Flussspathes auch Alkalien, alkalische Erden, Abraumsalze oder Kryolith verwendet werden. Die Entphosphorung des Eisens kann ferner in einem mit erdbasischem Herd versehenen Flammofen unter Einblasen von Luft geschehen (D. R. P. Nr. 11,389 und 11,390).

Nach weiterer Mittheilung der Rheinischen Stahlwerke in Ruhrort und des Hörder Bergwerks- und Hüttenvereins in Hörde (D. R. P. Nr. 12,700) wird unmittelbar bevor das Metall in die mit basischen Steinen ausgesetzte Birne einfliesst, Kalk, namentlich Magnesia haltiger, oder ein Gemisch von ungefähr 8 Th. Kalk und 1 Th. Eisenoxyd in die Birne geworfen. Dieser erste basische Zuschlag ist zweckmässigerweise nahezu im Gewichte gleich dem doppelten Be-

trag von dem in der Beschickung zusammen enthaltenen Silicium und Phosphor. Man bläst dann 6 bis 10 Minuten, um so viel Hitze zu geben, als für den Rest des Zuschlages genügt. Es ist vortheilhaft, zum Blasen grosse Düsenöffnungen von ungefähr 25 Millim. im Durchmesser zu verwenden. Die Birne wird nach dem ersten Blasen rasch gekippt und dann wird etwa $^2/_3$ derjenigen Menge Basen, als zuerst zugeführt wurde, hineingeworfen. Dieser Zuschlag besteht zweckmässigerweise aus einer Mischung von 2 bis 3 Th. Kalk und 1 Th. kieselsäurefreiem Eisenoxyd, wie z. B. Rotheisenstein. Der genaue Betrag dieses zweiten basischen Zuschlages wird nach der Dauerhaftigkeit des Birnenbodens bemessen; wenn der Boden so dauerhaft ist, dass er viele Chargen aushält, so wird eine grössere Menge basischen Zuschlages erforderlich sein, und umgekehrt. Der Zweck ist immer der, eine Schlacke mit beträchtlich über 36 Proc. Kalk und Magnesia zu erhalten. Es ist am zweckmässigsten, diese Zuschläge sehr heiss oder selbst geschmolzen in die Birne einzubringen. Das Zuschlagsmaterial von der richtigen Beschaffenheit kann hergestellt werden, indem man 4 bis 6 Th. Kieselsäure freien, Magnesia haltigen oder anderen Kalksteines oder Kreide und 1 Th. Eisenoxyd zusammenmischt und die Mischung zu rohen Ziegeln oder Kugeln formt. Diese werden dann stark geglüht oder in einem Ofen geschmolzen und heiss in die Birne geworfen. Wenn das zu behandelnde Roheisen einen hohen Mangangehalt hat, welcher immer vortheilhaft ist, so kann der Gehalt an Eisenoxyd in der Mischung beträchtlich vermindert werden. Ist sehr viel Mangan gegenwärtig, so kann bisweilen selbst Kalk allein angewendet werden. Nach diesem zweiten Zusatz wird die Birne rasch aufgerichtet und mit dem Blasen fortgefahren. Das Blasen wird jedoch nicht unterbrochen, sobald oder innerhalb einiger Secunden nachdem die Flamme sinkt und die sogenannten Kohlenstofflinien des Spectrums, wie sie durch das Spectroskop gesehen werden, verschwinden, sondern man fährt damit, zuweilen selbst noch 6 Minuten lang, fort. Dies Nachblasen dauert um so länger, je phosphorhaltiger das Metall ist, und zwar so lange, bis aus dem Halse der Birne ein fortdauernder, reichlicher brauner Rauch, zusammen mit einem gut begrenzten Saume von weissem Rauch um die Flamme herum erscheint. Die Dauer des Nachblasens soll im allgemeinen ein Viertel bis ein Siebentel der Dauer des bisher üblichen Blasens (letzteres vom Anfang des Blasens an bis zum Punkte, wo die Kohlenstofflinien verschwinden, gerechnet) betragen. Doch hängt diese Zeit von dem Phosphorgehalt ab (vgl. S. 42).

Nach den Zusatzpatenten Nr. 14,578 und Nr. 13,614 können die erwähnten basischen Zuschläge durch Manganerze, Kryolith, Flussspath, ätzende oder kohlensaure Alkalien ganz oder theilweise ersetzt werden. Als Ofenfutter kann man auch Phosphorit, Knochenasche oder Knochenmehl mit Thon, Asphalt u. dgl. gemischt verwenden. Nach dem D. R. P. Nr. 13,660 kann ferner nach eben erwähnter Entkohlung des Eisenbades die Oxydation des noch vorhandenen Phosphors auch statt

durch Nachblasen durch Einführung Sauerstoff abgebender Stoffe, z. B. Eisen- und Manganoxyde, in das Eisen bewirkt werden. — Nach F. Melaun in Königshütte (12,562 und 12,570) werden bei Herstellung basischer Steine und Düsen aus todtgebrannten Kalksteinen, gemischt mit Blut, Theer, Syrup u. dgl. die geformten Gegenstände in der Hitze schon nach kurzer Zeit fest ohne zu schwinden, während das Bindemittel vollkommen verbrennt. Um nach diesem Verfahren auch grössere Gegenstände, als grosse Düsen, ganze Birnenböden u. dgl. im Ziegel- oder Flammofen brennen zu können, werden die gepressten Gegenstände in einen Mantel aus schwachem Eisenblech geschlagen, welcher an die Aussenflächen der betreffenden Gegenstände vollkommen angepasst ist, und mit dieser Umhüllung gebrannt. Die Gegenstände können auf diese Weise sofort nach dem Verlassen der Form in den Brennofen gesetzt und in demselben beliebig geschichtet werden; es können grosse und beliebig geformte Gegenstände mit Sicherheit gebrannt werden, ohne dass sich dieselben verziehen oder irgendwie deformirt werden. Die schwache Blechumhüllung verbrennt beim Eintritt der höheren Temperatur, zu welchem Zeitpunkt die Gegenstände jedoch bereits fest sind. Um ein Verziehen der Löcher in den Düsen oder Birnenböden zu vermeiden, werden dieselben mit entsprechenden Holzstäben ausgefüllt, welche dann ebenfalls verbrennen. Zur Erleichterung des Auswechselns ganzer Böden und einzelner Düsen muss der conische Birnenboden in den zugehörigen Theil des Birnenfutters derart hineinpassen, dass nur ein geringer Spielraum bleibt. Der Birnenboden wird vor dem Einsetzen mit einem gut anschliessenden Mantel aus schwachem Blech umgeben, ebenso die innere Mantelfläche des zugehörigen Birnentheiles mit Blech ausgefüttert. Eventuell genügt auch, namentlich bei scharf gebrannten Birnenböden, bloss die innere Ausfütterung oder die des Bodens allein. Der Birnenboden wird hierauf mit einem Brei aus rohem, gepulvertem Kalk, Dolomit oder Magnesit und Wasser bestrichen und mittels Schrauben oder hydraulischen Druckes in die Birne gepresst. In derselben Weise wird das Einsetzen der Düsen vorgenommen. Der Masse zum Abdichten kann auch Graphit zugesetzt, oder es kann auch ein neutrales Material allein genommen werden, das basische Material muss möglichst rein sein, damit es während des Bessemerns nicht frittet (vgl. S. 36).

Die Entphosphorung des Roheisens in ihrer geschichtlichen Entwicklung bespricht F. Fischer[1]). — A. L. Holley[2]) beschreibt die Einrichtungen in Bessemeranlagen für den basischen Process. Dass das direkte Bessemern sich in der Praxis ausführen lässt, beweisen das Barrow- und das Ebb Vale-Werk, welche ihr flüssiges Roheisen in fahrbaren Pfannen 3200 bezieh. 8050 Meter weit bewegen, ohne dass dasselbe erkaltet. Die Spiegelöfen werden in eine

---

ngl. Journ. 238 p. 416.
urn. Franklin Inst. 1881 p. *25; Dingl. Journ. 239 p. *466.

fahrbare Pfanne abgestochen, welche direkt ohne weitere Hebung zur Mündung der Birnen gefahren und in diese ausgegossen wird. Das übrige unter Umständen vom Hochofen kommende Roheisen wird mittels des Hauptaufzuges gehoben und durch die an den äusseren Seiten der Birnen angebrachten Rinnen in diese entleert. Die Schwierigkeiten, auf welche der basische Process beim direkten Bessemern vom Hochofen und Verwendung von Weisseisen noch stossen wird, werden nicht viel grösser sein, wie beim direkten Bessemern nach dem alten Verfahren. Heisses Einschmelzen ist beim basischen Process Bedingung; kann man den Hochofen beim Betrieb auf Weisseisen hiernach einrichten, so ist die Hauptschwierigkeit gehoben. Etwas anderes ist es mit dem Entfernen des Schwefels bei Verwendung des Weisseisens. Hier wirft sich die Frage auf: Entfernt man den Schwefel im Hochofen oder in der Bessemerbirne; ersteres bedingt grossen Kalkzuschlag und damit die Gefahr von Betriebsstörungen im Hochofen, letzteres starkes Ueberblasen auf Kosten des Ausbringens, damit höheren Spiegeleisenzusatz und die Gefahr der Phosphorreduction.

Der Entphosphorungsprocess des Roheisens ist mit Erfolg ausgebildet zunächst in Hörde, Westphalen. Nach den Mittheilungen von Pink[1]) und namentlich von Massenez[2]) hat man in Deutschland unmittelbar bei Einführung des Thomas'schen Processes, welche im September 1879 erfolgte, darauf hingearbeitet, anstatt siliciumreichen grauen Roheisens siliciumärmeres weisses bei niedriger Temperatur im Hochofen producirtes Roheisen zu verwenden; man fand in Hörde, dass weisse Roheisensorten mit 0,5 bis 0,9 Proc. Silicium und 1,5 bis 2 Proc. Phosphor für die Herstellung von vorzüglichem Flusseisen und Flussstahl auf dem Wege des basischen Processes sehr geeignet sich erweisen. Ein gewisser Mangangehalt des Roheisens erscheint, namentlich für die leichtere Enfernung des Schwefels, erwünscht. Den Verlauf des basischen Processes zeigen folgende Zusammenstellungen der Zusammensetzung und des Ausbringens einer Reihe von Chargen, sowie die Analysen der Proben, welche von einzelnen Beschickungen während des Processes gewonnen wurden.

---

1) Engineer 49 p. 329; Iron 16 p. 133.

2) Vortrag auf der Versammlung des Eisen- und Stahlinstitutes in Düsseldorf.

Charge Nr. (30. Juni 1880)	Weisses Puddelroheisen von Hörde	Graues Puddelroheisen von Hörde	Weisses Puddelroheisen von Metz & Cie.	Weisses Puddelroheisen von de Wendel & Cie.	Stahlabfälle	Spiegeleisen	Ferromangan	Gesammt	Kalk	Schlacke	Stahl	Blasezeit bis zum Verschwinden der Kohlenstofflinien	Nachblasen mit Probenahme		Spiegelzusatz, darauf
1	902	804	962	917	—	260	60	3905	700	795	3285	14″ 30‴	17″ 30‴	17″ 48‴	17″
2	870	780	597	655	595	260	60	3817	700	595	3070	9″ 15‴	10″ 45‴	11″ 45‴	12″
3	765	790	620	820	520	260	60	3835	700	745	3354	9″	12″	—	12″
4	775	780	880	900	500	260	60	4155	650	905	3271	8″ 30‴	11″ 10‴	11″ 30‴	11″
5	815	815	605	885	510	260	60	3950	650	755	3029	9″ 30‴	12″ 20‴	12″ 35‴	12″
Proc.	20,99	20,16	18,63	21,24	10,8	6,61	1,52		17,29	19,3	81,52				

Analyse der Metallproben obiger Charge 2.

	Roheisen	nach 2 Minuten	nach 4 Minuten	nach 6 Minuten	nach 8 Minuten	9 Min. 15 Sekunden Beginn des Nachblasens	10 Min. 45 Sek.	11 Min. 45 Sek.	11 Min. 55 Sek. Spiegelzusatz	12 Min. 5 Sek. Metall fertig	Analyse des Spiegeleisens
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
Si	0,66	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,67
C	2,83	2,72	2,48	1,70	0,70	0,16	0,15	0,10	0,09	0,24	4,01
Mn	0,52	0,43	0,42	—	0,30	0,25	0,19	0,17	0,12	0,46	11,25
P	1,28	1,32	1,29	1,25	1,22	1,18	0,48	0,07	0,04	0,02	0,21
S	0,29	0,26	0,27	—	0,29	0,33	0,37	0,20	0,16	0,09	Sp.
Cu	0,01	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,08	0,28

Analyse der Schlacken von Charge 2.

	b	c	d	e	f	g	h	i	k
SiO_2	18,47	18,05	17,16	21,25	14,85	11,32	10,90	9,85	9,72
P_2O_5	1,09	1,81	2,37	3,46	5,55	12,41	13,68	12,80	10,88
Al_2O_3	0,42	0,38	0,82	0,72	0,49	0,39	1,83	1,68	2,21
Fe_2O_3	0,80	0,60	1,18	1,81	2,54	0,57	2,95	4,94	3,81
FeO	4,21	3,69	3,24	2,90	5,42	4,45	11,21	12,27	8,58
MnO	1,91	2,80	2,43	2,98	2,08	1,96	2,15	2,07	5,93
CaO	67,81	68,02	67,19	61,82	64,00	63,32	51,01	49,55	49,75
MgO	4,94	4,37	4,60	4,64	3,66	4,37	5,29	5,08	6,42
CaS	0,47	0,63	0,76	0,90	0,92	0,83	1,65	1,98	2,26
	100,12	100,35	99,75	100,48	99,51	99,62	100,67	100,22	99,56

Die Zusammensetzung des fertigen Metalles der Chargen 1 bis 5 war folgende:

	1	2	3	4	5
Si	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
C	0,209	0,24	0,200	0,249	0,275
Mn	0,503	0,46	0,506	0,581	0,560
P	0,027	0,02	0,027	0,025	0,009
S	0,075	0,09	0,070	0,065	0,067
Cu	0,032	0,08	0,046	0,056	0,007

Die Endschlacken dieser 5 Beschickungen hatten im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

SiO_2	11,46
P_2O_5	9,63
Al_2O_3	2,50
Fe_2O_3	2,48
FeO	8,87
MnO	6,33
CaO	49,57
MgO	7,69
CaS	1,72
	100,25

Eine andere Charge (6) ergab folgendes Resultat:

4135 Kilogrm. weisses Puddelroheisen von de Wendel & Cie. = 62,37 Proc.
2075 " grau Nr. IV von de Wendel & Cie. = 31,30 Proc.
420 " Spiegel = 6,33 Proc.
6630 Kilogrm.
1080 " Kalk . . . = 16,29 Proc.
5415 " Ingots . . = 81,67 "
331 " Abfälle . . = 4,99 "
Gesammtausbringen = 86,66 Proc.

Während des Auslaufens des Roheisens aus dem Cupolofen in den Converter wurden 3 Schöpfproben vom Roheisen genommen. Von Metall und Schlacken wurden bis zum Verschwinden der Kohlenstofflinien bei 9 Minuten Blasezeit vier Proben genommen. Die weiteren Proben sind während des Nachblasens geschöpft. Die Spiegeleisenprobe wurde hier sowie bei Charge 2 aus der Rinne beim Einlaufen in den Converter genommen (S. 44).

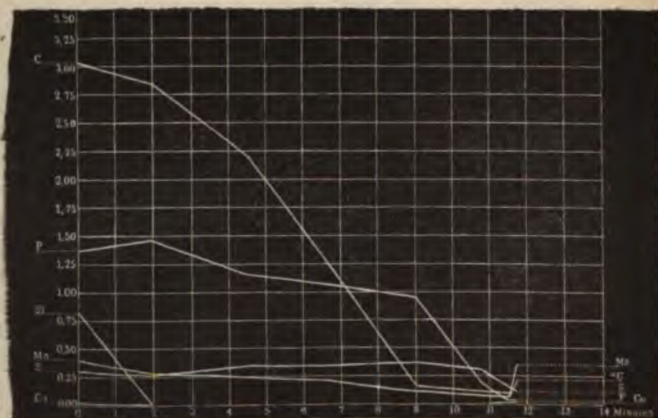
Die Diagramme von Charge 6 (Fig. 4) und 2 (S 42) zeigen übereinstimmend, dass bei dem Siliciumgehalt des angewendeten Roheisens, so lange das Silicium verbrennt, der Phosphorgehalt im Metall nicht nur nicht abnimmt, sondern etwas zunimmt. Zuerst erfolgt die Verbrennung des Siliciums, ein Theil des Kohlenstoffs verbrennt gleichzeitig mit dem Silicium, jedoch erst nach der Oxydation des Siliciums verbrennt der Kohlenstoff in rasch abfallender Curve. Die Ver-

	Roheisen			Durchschnitt von I., II. u. III.	2 Minuten	4½ Min.	6½ Min.	9 Minuten	10 Minuten 40 Sek.	11 Minuten 30 Sek.	Stahl	Spiegeleisen
	I.	II.	III.	a	b	c	d	e	f	g	h	
Si	0,82	0,88	0,80	0,83	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,51
C	2,78	3,12	3,24	3,05	2,86	2,21	1,30	0,14	0,13	0,12	0,24	4,40
Mn	0,42	0,36	0.44	0,41	0,29	0,25	0,23	0,11	0,09	0,07	0,36	8,38
P	1,35	1,38	1,38	1,37	1,48	1,17	1,10	0,93	0,20	0,04	0,03	0,15
S	0,29	0,31	0,38	0,33	0,27	0,34	0,35	0,37	0,31	0,18	0,12	Sp.
Cu	0,02	0,01	0,03	0,02	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,04	0,43

Dazu gehörige Schlacken:

	b	c	d	e	f	g	h
SiO_2	26,83	22,69	23,25	16,03	12,80	10,87	12,25
P_2O_5	2,61	2,22	7,74	5,88	14,34	13,69	12,68
Al_2O_5	3,09	3,07	3,00	2,34	2,00	1,73	2,31
Fe_2O_3	0,14	0,50	1,62	2,00	2,57	3,52	1,61
FeO	4,21	4,84	6,77	4,13	5,97	11,58	9,42
MnO	3,62	3,93	5,50	3,12	2,68	2,54	5,32
CaO	52,33	57,07	46,00	61,74	53,77	49,35	48,38
MgO	5,11	5,85	4,73	4,96	4,90	5,22	5,60
CaS	1,71	1,00	0,78	0,63	1,35	2.27	2,34
	99,65	101,17	99,39	100,83	100,38	100,77	99,91

Fig. 4.



brennungslinie des Mangans ist vom Beginn bis zum Ende des Blasens fast stetig abfallend, das Mangan verbrennt also sehr träge. Die geringen Kupfermengen verschwinden schon nach den ersten Minuten des Processes. Auffallend ist dagegen, dass der Schwefelgehalt des Metallbades bis in die Nachblaseperiode hinein steigt und dass der Schwefel erst gegen das Ende der Nachblaseperiode und auch da nur theilweise entfernt wird. Der Phosphor verbrennt in energischem Maasse erst nach der Entkohlung und seine Verbrennung ist es, welche die hohe Endtemperatur des Metallbads bewirkt. Beim Beginn des basischen Processes während das Silicium verbrennt, findet eine Anreicherung des Phosphors im Metalle statt, entsprechend der Verminderung der Roheisenmasse durch verbranntes Silicium, Mangan und Kohlenstoff. Nach der Siliciumabscheidung und während der Kohlenstoff von 2,72 Proc. bis auf 0,16 Proc. heruntergeht, verbrennt ein kleiner Bruchtheil des Phosphors (von 1,32 Proc. bis 1,18 Proc.); alsdann aber erfolgt die bekannte schnelle Phosphorverbrennung bis auf die letzten Spuren, eine Reaction, welche für den ganzen Process charakteristisch ist. Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen Diagrammen des basischen Processes und den Diagrammen beim sauren Process beruht darin, dass beim basischen Process das Silicium rasch vollständig verbrennt, während dasselbe beim sauren Process in der ersten Periode des Blasens ziemlich lebhaft verbrennt, alsdann aber bis der Kohlenstoff und das Mangan grösstentheils oxydirt sind, nicht weiter vom Sauerstoff angegriffen wird. Da es aus verschiedenen Gründen zweckmässig ist, beim basischen Process weisses siliciumarmes Roheisen zu verwenden, so wird man also zu Beginn des basischen Processes stets kälter gehende Hitzen haben als beim sauren Process, dagegen nimmt die spätere Periode des basischen Processes in Folge der Phosphorverbrennung einen heissen Verlauf, so dass man Stahl erhält, welcher hinreichend heiss ist, um steigend gegossen zu werden, und dass die strengflüssige hochbasische Schlacke vollkommen flüssig bleibt. Zur vortheilhaftesten Durchführung des Processes ist ein ziemlich hoher Phosphorgehalt innerhalb der Grenzen von etwa 0,75 Proc. bis 1,50 Proc. nothwendig. Ist der Phosphorgehalt wesentlich niedriger, so muss man siliciumreicheres Roheisen anwenden, wodurch mehrfache Nachtheile erwachsen, steigt der Phosphorgehalt weit über jene Grenze, so wird die Dauer des Nachblasens unnöthiger Weise verlängert, worunter die Bekleidung, namentlich die Böden der Birnen leiden. Aus den Diagrammen ergiebt sich auch, dass die Vermuthung unrichtig ist, als ob vor dem eigentlichen Beginn der Verbrennung des Kohlenstoffs bereits ein namhafter Theil des Phosphors verbrenne, dass die so gebildete Phosphorsäure aber wieder durch das bei der Kohlenstoffverbrennung gebildete Kohlenoxydgas reducirt werde. Auffallend ist der niedrige Eisengehalt der Schlacke. In den Schlacken der Hitzen 1 bis 5 beträgt der gesammte Eisengehalt nur 1,69 Proc. vom Roheisen. Dagegen ist in der Schlacke, welche beim Ausgiessen rasch zäh wird und

erstarrt, eine beträchtliche Menge von Stahlkörnern mechanisch geschlossen.

Eine andere Charge in Hörde bestand aus 2525 Kilogr. we Puddelroheisen von Hörde, 905 Kilogrm. grauem Puddelroheiser Hörde, 180 Kilogrm. Spiegeleisen und 40 Kilogrm. Ferromangan. von Finkener ausgeführten Analysen der genommenen Proben er folgende Zahlen:

	Si	C	P	S	Mn	N
Mittel aus 3 Proben, genommen aus der Rinne nach dem Einfliessen von $^1/_6$, $^3/_6$ und $^5/_6$ des Roheisens	0,56	3,12	1,398	0,42	0,41	0,07
Probe genommen nach 5 Minuten . .	0,01	2,51	1,442	0,44	0,18 0,17	0,08
nach $7^1/_2$ Minuten	0,006	1,73	1,400		0,19	0,08
„ 9 „	0,008	1,19	1,354	0,42	0,21	0,07
„ 12 „	0,005	0,07	1,069		0,11	0,06
„ 13 „ 15 Sekunden . .	0,001	0,03	0,524		0,07	0,07
„ 13 „ 55 „ . .		0,08	0,132	0,25	0,10	0,07
„ 14 „ 15 „ . .			0,066	0,21	0,07	0,04
Halb durchgeblasen	0,001	0,07	0,046	0,18	0,06	0,08
Stahl	0,003	0,20	0,067	0,15	0,31	0,06
Spiegeleisen	0,74	4,70	0,130	0,005	8,60	0,09

Von der Endschlacke wurden etwa 3,1 Proc. metallisches vorher getrennt; dieselbe bestand dann aus:

	Hörde	Ruhrort
Kieselsäure, SiO_2	11,38	12,78
Kupferoxyd, CuO	0,015	—
Eisenoxydul, FeO	8,24	4,87
Eisenoxyd, Fe_2O_3	3,16	4,06
Thonerde, Al_2O_3	2,35	1,12
Manganoxyd, MnO . . .	3,50	3,35
Magnesia, MgO	4,74	7,79
Kalk, CaO	51,00 (etwa)	47,37
Schwefelcalcium, CaS . .	3,15	0,05 Schwef
Schwefelsäure, SO_3 . . .	0,20	0,13
Phosphorsäure, P_2O_5 . . .	12,00	16,03
Kohlensäure, CO_2 . . .	0,26	1,34
Wasser, HO_2 oder HO . .	0,64	0,09
Alkalien	—	0,17

Eine entsprechende Beschickung auf den Rheinischen Stahlwerke Ruhrort bestand aus 2500 Kilogrm. Ormesbyeisen, 3000 Kilogrm. Ils 500 Kilogrm. Luxemburger Eisen von Holbrich, 300 Kilogrm. Sp und 50 Kilogrm. Ferromangan. Die betreffenden Proben gaben Finkener:

	Si	C	P	S	Mn	Ni	Cu
Rohmaterial	1,22	3,21	2,181	0,080	1,03	0,08	0,018
Probe genommen nach 2 Min. 46 Sek.	0,72	3,30	2,148	0,047	0,71	0,07	0,017
5 „ 21 „	0,15	3,12	2,224	0,051	0,50	0,06	0,022
8 „ 5 „	0,007	2,47	2,157	0,049	0,18	0,07	0,024
10 „ 45 „	0,012	1,49	2,096	0,051	0,16	0,07	0,021
13 „ 28 „	0,005	0,75	2,053	0,051	0,14	0,07	0,023
15 „ 13 „	0,008	0,05	1,910	0,055	0,01	0,07	0,030
19 „ 14 „	0,005	0,02	0,230	0,060	0,01	0,06	0,022
19 „ 31 „	0,005	0,02	0,139	0,055		0,07	0,024
19 „ 49 „	0,004	0,003	0,087	0,056		0,05	0,035
Stahl	0,010	0,26	0,148 0,142	0,045	0,48	0,06	0,034
Spiegeleisen	0,28	5,18	0,097	0,010	13,06	0,11	0,237

Von der Endschlacke wurden vorher 7,36 Proc. metallisches Eisen getrennt, welches 0,92 Proc. Phosphor enthielt, die Schlacke selbst hatte die vorhin angegebene Zusammensetzung.

Nach den Mittheilungen des Direktor Massenez stellten sich in Hörde die Convertirungskosten bei saurer und basischer Arbeit für die Tonne Metall wie folgt:

	bei saurer Arbeit			bei basischer Arbeit		
Kalk gebrannt			— M.	0,210 Tonnen	à 11,50 M.	2,42 M.
Steinkohlen	0,480 Tonnen	à 5,60 M.	2,69 „	0,550 „	à 5,60 „	3,08 „
Koks .	0,165 „	à 12,00 „	1,98 „	0,210 „	à 12,00 „	2,40 „
Löhne			3,50 „	—	—	4,45 „
Gehalte			0,80 „	—	—	0,80 „
Feuerfeste Materialien für den Converter			2,80 „ (für beide)	—	—	6,00 „
Feuerfeste Materialien für den Cupolofen				—	—	1,80 „
Schmiermaterialien			0,30 „	—	—	0,30 „
Reparaturen			1,30 „	—	—	1,30 „
Allgemeine Kosten			0,44 „	—	—	0,44 „
Coquillen			1,30 „	—	—	1,30 „
		zusammen	15,11 M.	—	—	24,29 M.
Vorwage	1,270 Tonnen	à 66 M.	83,82 „	—	—	58,95 „
		Zusammen	98,93 M.	—	—	83,24 M.
Hiervon ab:						
Kleine Blöcke	48 Kilogrm.	Kosten	3,60 „	50 Kilogrm.	Kosten	3,75 „
Abfälle . .	35 „	„	2,31 „	35 „	„	2,31 „
Abbrand			—	225 „	„	—
		Bleibt für 1 Tonne Blöcke	93,02 M.			77,18 M.

Hienach kam die Tonne Blöcke von basischer Arbeit im Monate April 1880 in Hörde um 15,84 Mark billiger zu stehen als von saurer Arbeit. v. Tunner[1]) macht für die Convertirungskosten für 100

1) Zeitschrift des berg- und hüttenm. Ver. f. Steiermark 1880 p. 252; 1881 p. 3.

Kilogr. die in den zwei ersten folgenden Colonnen enthaltene Zusammenstellung. Ehrenwerth[1]) fügt dieser noch jene Zahlen bei, die er für die Mehrkosten des basischen Betriebes für begründet hielt:

	Bei saurer Arbeit nach den Ergebnissen bei 4 Werken Kr.	Bei basischer Arbeit mehr nach v. Tunner Kr.	Bei basischer Arbeit mehr nach Ehrenwerth Kr.
Betrieb des Gebläses . . .	20	5	—
Anwärmbrennstoff	8	1	1
Feuerfeste Materialien . .	16	16	16
Magazinsmaterialien . . .	12	2	2
Arbeitslöhne beim Betrieb .	28	9	4
Reparaturen (Arbeit und Materialien)	12	6	3
Coquillen-Abnützung . . .	6	—	—
Allgemeine Werks-Regie .	14	5	3
Abbrand 12 Kilogrm. à 4 Kr.	48	18 Kilogr. à 3 Kr. 6	weniger 3
Kapitals-Interessen und Amortisation	16	8	4
Zuschlag von 20 Proc. von 120, das sind 24 Kilogr. à $^2/_3$ Kr.	—	16	16
Mehrverbrauch an Spiegeleisen 4 Kilogrm. à um 5 Kr. theurer	—	20	—
Zusammen	180	94	46

P. Trasenter[2]) stellt für Belgien folgende Gestehungskosten für 1 Tonne Stahl auf:

	hergestellt nach dem	saueren Processe	basischen Processe
1) Roheisen 1111 Kilogrm.	(77,44 M. pro Tonne)	85,96 M.	
„ 1176 „	(58,64 „ „ „)		68,96 M.
2) Koks		2,40 „	2,80 „
3) Steinkohle		1,60 „	2,00 „
4) Feuerfestes Material . . .		1,60 „	6,00 „
5) Arbeitslöhne		2,40 „	3,20 „
6) Kosten des Gusses . . .		1,20 „	1,20 „
7) Reparaturen		3,20 „	3,60 „
8) Allgemeine Kosten . . .		0,80 „	1,20 „
9) Kalk		—	1,60 „
10) Patentkosten		—	3,20 „
	zusammen	99,16 M.	93,76 M.

Lilienberg[3]) berechnet für englische Verhältnisse an Mehrkosten des basischen gegen den sauren Process nur 18 sh.

Wie auf der Versammlung des Iron and Steel-Institute am 11. October 1881 zu London von Thomas hervorgehoben wurde, sind augenblicklich 36 Bessemerbirnen für den basischen Process in Betrieb,

1) Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1880 p. 593; 1881 p. 148; dessen Studien p. 208.
2) Revue univ. des min. 8 p. 142, 425 und 441.
3) Jern Kontorets Annal. 1880 p. 261.

30 im Bau [1]). Nach den auf derselben Versammlung gemachten Mittheilungen von P. Kupelwieser ist die verhältnissmässig geringe Dauerhaftigkeit des feuerfesten Futters unbestritten der wunde Punkt des Processes. Ungeachtet aller zahlreichen Versuche, welche mit anderen Materialien, mit in einigen Fällen guten Resultaten gemacht worden sind, gebrauchen die Werke, soweit bekannt, noch die ursprünglich von Thomas vorgeschlagenen basischen Ziegel, oder die Mischung von gebranntem Kalk und Theer. Auf manchen Werken werden gemahlene Ziegel mit 5 bis 10 Proc. Theer, sowohl für das Futter als auch für Reparaturen, angewandt. Basische Düsen sind, soweit bekannt, obschon man dieselben an manchen Orten fabricirt und versucht hat, jetzt nicht in ständigem Gebrauche. Die allgemein gebrauchten beiden Arten von Birnenböden sind der Boden, in welchem um eiserne Rundstäbe herum, welche die Windöffnungen bilden sollen, die Masse gestampft wird und der Düsenboden, in welchem gewöhnlich feuerfeste Düsen eingesetzt sind und der übrige Boden entweder mit basischen Ziegeln oder mit gestampfter Masse ausgefüllt ist.

Der auswechselbare Boden von Holley ist in nahezu allen basischen Betrieben im Gebrauch. Derselbe dürfte in neuen Werken mit grossem Erfolg angewendet werden. Sowohl bei zum basischen Processe umzubauenden vorhandenen Bessemerwerken als auch bei neuen ist es wünschenswerth, dass die Giessgrube etwas von den Convertern entfernt liegt, um genügenden Raum zum Einbringen der basischen Zuschläge und zum Fortschaffen der diesem Processe eigenthümlichen grossen Menge von Schlacken an denselben zu haben. Desshalb wird gewöhnlich die Giesspfanne durch eine mechanische Vorrichtung oder eine kleine Locomotive aus der unmittelbaren Nachbarschaft des Converters zu einer getrennten Giessgrube transportirt, wo das Giessen, Putzen und das Herausnehmen der Giessblöcke geschieht.

Die Kosten des basischen Processes werden wahrscheinlich immer etwas höher sein als die des sauren; jedoch wird das zu ersterem verwandte Roheisen wenigstens so viel billiger, als das zu letzterem ver-

---

1) Folgende Firmen haben die Patentrechte erworben: Bolckow, Vaughan & Co. in Middlesbrough; Bochumer Verein; Stahlwerke der Enkel von François de Wendel & Co., Hayingen; Rheinische Stahlwerke, Meiderich; „Rothe Erde" in Aachen; Stahlwerk der Herren Gebrüder Gienanth, Kaiserslautern; Gebrüder Stumm, Neunkirchen a. Blies; Union, Dortmund; Phönix, Ruhrort; Gute Hoffnungshütte, Oberhausen; Dillinger Werke und Burbacher-Hütte a. d. Saar; Maximilianhütte in Bayern; Rothschild'sche Werke in Witkowitz; Teplitzer und Kladnoer Werke in Böhmen; Warschauer Stahlwerke; Schneider & Co. in Creuzot; Longwyer Stahlwerke; Stahlwerke in Denain; Werke von St. Chaumond und Montatair a. d. Oise; Gesellschaft du Nord et de l'Est; Werke von Chatillon und Comentry; Stahlwerke von Angleur und Ougrée; Athus-Eisenwerke in Belgien; Blaenavon-Eisengesellschaft, John Brown & Co. in Sheffield; Wilson, Cammel & Co.; Charles Cammel; Stahlgesellschaft von Schottland; Eisenwerke von Darlington; ferner besitzen 11 Bessemerhütten in Nordamerika das Patentrecht. 15 Werke haben das Thomasiren bereits im regelmässigen Betrieb. (Engin. 32, 116.)

wandte sein, um die hohen Kosten aufzuwiegen. Dagegen ist der basische Process mit Rücksicht auf die Qualität seiner Produkte nicht allein dem sauern gleich, sondern sogar überlegen. Schon bei den ersten Versuchen mit dem basischen Process, welche vor zwei Jahren in Witkowitz angestellt wurden, erkannte man, dass der Hauptwerth des neuen Verfahrens für die Hütte nicht darin liege, dass sie, wie anderwärts, einen billigeren Stahl herstellen könnte, sondern darin, dass sie mit den vorhandenen Materialien ein Produkt zu erzielen im Stande wären, welches in Bezug auf seine Reinheit sich mit den berühmten Qualitäten der Steyerischen Werke messen könne.

Da das vorhandene, vor 15 Jahren erbaute Bessemerwerk sich nicht zu einem schnellen Betreiben des basischen Processes eignete, so wurde anfangs die Aufmerksamkeit nur auf die Herstellung von Bessemer-Flusseisen für Bleche gerichtet; als jedoch im März 1881 die beiden Birnen der neuen, speciell für das Thomas-Gilchrist-Verfahren erbauten Anlage in Betrieb kamen, wurde die Nachfrage nach dem basischen weichen Flusseisen so gross, dass man sich entschied, die neue Anlage einzig zur Herstellung von entphosphortem weichen Metall und die alte zur Herstellung von Schienenstahl nach dem alten Bessemerprocess zu betreiben. Bei dem Ausbau der neuen Anlage durch zwei weitere Birnen an Stelle der kleineren alten besteht die Absicht, nichts anderes als basischen Stahl zu machen.

Witkowitzer Flusseisen des basischen Processes hat sich bewährt zur Herstellung von Kesselblechen von denen viele tausend einem deutschen Röhrenwalzwerke zur Fabrikation von geschweissten Locomotivröhren geliefert sind und den aus dem besten schwedischen Material gewalzten gleich befunden wurden. Besonders bemerkenswerth sind jene Versuche, bei welchen durch einen Rohrausweiter die absolute Festigkeit der Schweissstelle gezeigt wurde, wobei ohne Riss an derselben eine Ausweitung von 9 bis 17 Millim. bei einem ursprünglichen Durchmesser von 48 Millim., entsprechend einer Ausdehnung von 20 bis 36 Proc. des Materials an dem Umfang erreicht wurde. Die Röhren können mit grosser Leichtigkeit kalt oder warm umgebörtelt und ohne zu reissen gebogen werden. Die Leichtigkeit, mit welcher entphosphortes Eisen schweisst, ist daraus zu erkennen, dass die Scheerabschnitte paquetirt und zu Rundeisen ausgewalzt werden, welches ein vorzügliches Nieteisen giebt. Wenn die Blechabfälle mit Luppeneisen paquetirt und zu Blechen ausgewalzt werden, so erhält man Schweisseisenbleche, welche in Bezug auf Zugfestigkeit und Ausdehnung die besten Bleche dieser Art, welche hergestellt werden, übertreffen. Dünne Bleche aus entphosphortem Eisen werden zur Fabrikation von gestanzter Waare verwandt. Die elektrische Leitungsfähigkeit des basischen Eisens übertrifft die des schwedischen.

Die nachfolgenden Tabellen und Analysen geben eine Vorstellung von dem verwandten Rohmaterial und dem hieraus gewonnenen Produkte:

Festigkeitsproben:

	1. Mässig harter Schienenstahl.	2. Härtere Sorte f. Bleche, Axen, Winkel- und Nieteisen.	3. Weichstes Eisen f. Telegraphen-Draht und Stanzwaare.
Zugfestigkeit in Kilogrm. und Quadratmillim.	58,4—63,1	45—50	36—39
Contraktion in Proc. . . .	51,5—36,9	64—55	77—72
Dehnung in Proc.	20—20,5	25—20	37—33

Zusammensetzung des Stahls

	Stahl Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Kohlenstoff . .	0,45	0,19	0,06
Mangan	—	0,34	0,30
Silicium . . .	Spur	Spur	0,00
Phosphor . . .	0,04	0,04	0,02
Schwefel . . .	0,06	0,04	0,03
Kupfer	0,07	0,20	—

Zusammensetzung des verwandten Roheisens

	1.	2.	3.
Silicium . . .	0,54	0,11	0,62
Mangan . . .	1,00	1,16	1,38
Phosphor . . .	1,95	3,46	2,00
Schwefel . . .	0,23	0,09	0,08
Kupfer	0,06	0,20	0,09

Zusammensetzung der gebrauchten wiederkohlenden Zuschläge in Proc.

	α Spiegel, 0,6 Proc. vom Roheisen.	β Graues Bessemerroheisen, wovon 7½ Proc. verwandt wurde, anstatt des Spiegel für Schienenstahl, wenn die Charge über 1 Proc. Mangan enthält.	γ Ferromangan mit β verwandt bis zu 0,6 Proc.
Silicium . .	0,18	1,43	—
Mangan . .	13,80	2,51	73
Phosphor . .	0,11	0,15	—

Der bei Nr. 2 angewandte Zuschlag betrug 1 Proc. von 50procentigem Ferromangan.

Die Schlacke, welche in den Hochöfen verhüttet wird, um den Phosphorgehalt des Roheisens zu erhöhen und um als Flussmittel zu dienen, hat folgende Zusammensetzung:

	1. vor dem Zusatze	2.
Kieselerde	7,00	4,75
Eisenoxydul . . .	17,44	18,04
Thonerde	Spur	Spur
Manganoxydul . . .	3,33	4,70
Kalk	53,32	50,06
Magnesia	0,78	0,76
Phosphorsäure . . .	16,83	22,00
[Phosphor	7,30]	[9,54]
Schwefel	0,72	—

Um einen genügend heissen Stahl zu erhalten, soll in der Regel die Summe des Siliciums und des Phosphors im Roheisen mindestens 2,5 Proc. betragen. Es ist jedoch auch Roheisen, welches von dieser Regel bedeutend abweicht, vortheilhaft verhüttet worden.

Zur Ausfütterung sind mit Kalkstein, ebenso wie mit Dolomit gute Resultate erzielt worden. Kupelwieser ist jedoch der Meinung, dass das Futtermaterial nur einen geringen Gehalt an Kieselerde haben darf. Dasjenige von Witkowitz ist aus Kalkstein, welches 1 bis 1,5 Proc. Kieselerde enthält, hergestellt. Die Ziegel, welche in Witkowitz gebraucht werden, um die Birnen auszukleiden und die Böden zu machen, bestehen vornehmlich aus Kalk mit ein wenig Magnesia und ungefähr 2,5 bis 3 Proc. Kieselerde. Die aus diesen Ziegeln hergestellten Böden halten 30 und mehr Hitzen aus, wenn die Düsen nach 5 bis 8 Chargen ausgewechselt und um dieselben neues basisches Material eingebracht worden ist. Zu diesem Zwecke wird der Boden vom Converter getrennt. Das Abnehmen der Böden, das Ausbrechen der alten Düsen, das Einsetzen der neuen und das Einstampfen von neuem Material um dieselben herum dauert 1 bis 3 Stunden, so dass der reparirte Boden nach dieser kurzen Unterbrechung wieder gebraucht werden kann. Die Düsen sind aus saurem Material hergestellt und halten 5 bis 8 Chargen aus. Die gänzliche Erneuerung der Böden findet im Durchschnitt statt, nachdem dieselben 5- oder 6mal reparirt worden sind. Sechs Böden sind für einen ununterbrochenen Betrieb von 150 bis 200 Chargen genügend, oder für so viele Hitzen, wie zwei Birnen gewöhnlich, ohne das Futter zu ersetzen, aushalten. Es folgt hieraus, dass für sehr grosse Produktionen vier Birnen beim basischen Processe nothwendig sind. Es hat sich herausgestellt, dass der Abbrand beim basischen Process von 15 bis 17 Proc. wechselt, es tritt die grössere Zahl dann ein, wenn eine sehr weiche gute Qualität erblasen wird. Da der höhere Abbrand in diesem Falle verhältnissmässig unwichtig ist, so ist es Praxis, mehr Kalk zu verwenden, als wirklich nothwendig ist. Für Schienenstahl wird weniger Kalk gebraucht, und es ist der Abbrand, da das Nachblasen kürzer ist, geringer. Die beiden, seit dem Frühlinge dieses Jahres in Betrieb gesetzten Birnen sind eiförmig und von vollkommen symmetrischer Gestalt mit der Oeffnung an der Spitze, wenn sie senkrecht stehen. Senkrecht über dem Munde ist ein beweglicher Kamin, um die aus dem Converter emporsteigenden Verbrennungsprodukte zu entfernen. Die Anlage ist so eingerichtet, dass die Birnen auf beiden Seiten ihren Inhalt ausgiessen können. Es ist bekannt, dass die Seite, auf welcher bei geneigter Lage des Converters das Metall nach dem Nachblasen liegt, durch die Anhäufung der basischen Schlacke beständig enger wird, während die obere Seite des Converters einer bedeutenden Abnutzung unterliegt. Bei dem abwechselnden Gebrauche der beiden Seiten sichert man sich eine grössere Dauerhaftigkeit des Futters, während der Schlund vollkommen rein bleibt. Diese Einrichtung hat ihrem Zwecke vollständig ent-

sprochen [1]). In Folge dieser Eigenthümlichkeit der Construction ist eine doppeltwirkende Dampfmaschine zum Drehen der Retorten vorhanden. Jede derselben hat je eine lange Giessgrube auf jeder seiner beiden Seiten in der Richtung seiner Axe. Auf der Kante der Gruben liegen Schienen, welche die an den entgegengesetzten Seiten liegenden Gruben miteinander verbinden. Anstatt vermittels eines Drehkrahns wird die Giesspfanne, welche auf einem Wagen ruht, durch Heben und Senken des Geleises, auf welchem derselbe läuft, in die Stellung gebracht, welche zum Eingiessen des Stahl nothwendig ist. Zu diesem Zwecke ist unter dem Converter ein hydraulischer Kolben, welcher oben ein Kreuzstück hat, auf welchem die Enden der beiden Geleise ruhen, welche von den beiden Giessgruben hier zusammenlaufen, ohne jedoch mit einander verbunden zu sein. Ein jedes dieser Geleise ist auf 6 Meter Entfernung von jeder Seite der Birne auf starken Trägern befestigt. Während nun die Enden des Geleises, welche unter dem Converter sich befinden, vermittels des Kolbens gehoben werden, ruhen die anderen Enden auf 6 Meter vom Converter entfernten Zapfen, und nimmt das Geleise eine geneigte Stellung an. Auf diese Weise wird der Wagen mit der Giesspfanne unter den Mund des Converters durch die Aufwärtsbewegung des Geleises gebracht, wenn die Retorte geleert werden soll. Wenn das schräge Geleise beim Drehen des Converters gesenkt wird, wird die Giesspfanne nicht allein gesenkt, sondern bewegt sich noch in horizontaler Richtung, um ihre Stellung unter dem Schlunde des Converters zu behalten, bis die Entleerung desselben beendigt ist. Das Fortnehmen und Einsetzen der auswechselbaren Böden, welche sich auf dem über dem Kolben stehenden Wagen befinden, geschieht durch dieselbe Vorrichtung; es stehen alsdann je zwei Räder des Wagens in gleicher Entfernung vom Mittelpunkte auf einem jeden beweglichen Geleise.

Auf diesem unter der Birne herlaufenden Geleise bewegen sich besondere Wagen, welche zur Aufnahme der vor dem Spiegeleisenzusatze herausgeworfenen Schlacke bestimmt sind und es wird die Schlacke unmittelbar von hier zum Hochofen zur weiteren Verwendung befördert. Die Giesspfanne läuft vorwärts und rückwärts, die Schlacke

---

1) Zur Vermeidung dieses Uebelstandes hat man auch den Hals der Retorte aus saurem feuerfestem Material hergestellt, welches sich ohne Anstand anwendbar erwies und Abhilfe bot. So zu Hörde (nahezu $^1/_3$ der Retortenhöhe), auf den Rheinischen Stahlwerken zu Ruhrort, auf der Stahlhütte von Brown Bailey and Dixon in Sheffield u. s. w. Auf letzterem Werke musste man früher den Betrieb nach je 12—18 Chargen unterbrechen, um die Krusten im Hals der Retorte mit Meisseln abzustemmen. Uebrigens hat man auf dem letztgenannten Werke zu demselben Zwecke auch den Hals der Birne erweitert und über dem Bade Luft in die Retorte geblasen, um durch Verbrennung des aus dem Bade austretenden Kohlenoxydgases die Ansätze abzuschmelzen. Von allen diesen Versuchen hat sich jedoch nur die Anwendung von saurem feuerfestem Material im oberen Theile der Retorte von günstigem, wenngleich nicht vollkommenem Erfolg erwiesen. (Oesterr. Zeitschrift 1881 p. 61.)

wird fortgeschafft, der Gussblock wird geputzt und schliesslich die Auswechselung der Böden bewerkstelligt; dies Alles geschieht auf demselben Geleise, und versieht eine kleine 10pferdige Locomotive diesen ganzen Betrieb. Die Darstellung des sehr weichen Eisens wird einigermaassen schwierig und verhältnissmässig kostspielig gemacht durch die Unruhe beim Giessen der weichsten Qualitäten. (Dasselbe ist in Teplitz der Fall.) Die während des Abkühlens in den Giessformen stattfindende heftige Gasentwicklung verursacht bis jetzt, selbst beim sorgfältigsten Giessen beträchtlichen Verlust an schlechten Köpfen. Dieser Abfall vergrössert, obgleich er ein ausgezeichnetes reines Material für den Siemens-Martin-Process ist, den Verlust bei Herstellung dieser weichsten Qualitäten erheblich.

Nach einer anderen Mittheilung[1]) wurden auch in Witkowitz bei einer Charge mehrere Proben genommen, um den Verlauf des Processes zu verfolgen. Es wurde zu dem Ende halbirtes Puddlingsrohreisen älterer Erzeugung, welches sich im Puddlingsofen nur schlecht verarbeiten lässt und Produkte untergeordneter Qualität liefert, im Flammofen umgeschmolzen. Der Einsatz hatte ein Gewicht von 4200 Kilogrm. und wurden 20 Proc., somit 840 Kilogrm. gebrannter Kalk zugesetzt. Während des Processes zeigte sich etwas Auswurf und es verschwanden die Linien des Spectrums nach etwa 14 Minuten. Das Nachblasen wird in Witkowitz nicht nach Sekunden, sondern nach Touren des Gebläses gemessen, welches nahezu regelmässig 60 Umdrehungen in der Minute machte. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Probe Nr.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	Roheisen	Nach dem Verschwinden der Linien des Spectrums	Nach 100 Touren des Gebläses	Nach 100 Touren des Gebläses	Nach 30 Touren des Gebläses	Nach Zusatz von 170 Kilogrm. Ferromangan	Schlussprodukt nach Halbaufdrehen des Converters
Si	0,750	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Mn	0,790	0,630	0.284	0,280	0,210	0,410	0,200
P	0,900	0,630	0,032	0,015	0,013	0,020	Spur
S	0.200	0,190	0,104	0,060	0,048	0,020	0,019
Cu	0,068	0,080	0,083	0,084	0,083	0,084	0,084

R. Akerman[2]) bepricht ebenfalls die Anlagen in Witkowitz, Hörde und Ruhrort.

In Teplitz[3]) arbeitet man beinahe ausschliesslich mit Roheisen von Ilsede von folgender Zusammensetzung:

---

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1880 p. 381, 396, 413.
2) Iron 17 p. 393.
3) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 526.

Phosphor	2,0 —2,4	Proc.
Silicium	0,01—0,10	"
Kohlenstoff nahe	3,0	"
Mangan	2,533	"
Kupfer	0,019	"
Schwefel im Maximum	0,02	"

Die Hütte hat 2 Birnen und zum Umschmelzen 3 Siemensöfen, von denen bei täglich 14 bis 16 Chargen (mit je 6 Tonnen Ilseder Eisen) 2 im Betriebe sind. Zum Vorwärmen des Spiegeleisens und Ferromangans dient ein Flammofen. Die abziehenden Gase desselben streichen durch einen schiefen durchbrochenen Boden in einen schachtartigen Raum, in dem sich der Zuschlagskalk befindet, und welcher oben in die Esse übergeht.

Das Einlassen des Roheisens erfolgt durch Rinnen, die von den Abstichen der Siemensöfen zur Mündung der gekippten Retorte führen. Für das Einbringen des Kalkes wird an der Retordenmündung ein in diese mündender blecherner Eintragskasten befestigt, welcher die Hälfte der Zuschlagsmenge fasst, so dass nach zweimaligem Füllen dieses und Aufdrehen der Retorte die ganze Zuschlagsmenge in dieselbe gelangt. Zum Wegschaffen der Schlacke hat man derzeit einen Schlackenkasten angewandt, der neben der Stahlpfanne steht, wenn diese aus der Retorte gefüllt wird. Um die Schlacke in diesen Kasten zu leiten, besitzt die Stahlpfanne, gegen denselben gerichtet, eine Schlackenausgussrinne, deren Boden etwa 20 Centim. unter dem Rande der Stahlpfanne liegt. Auf solche Art fliesst die sehr dünnflüssige, jedoch rasch erstarrende Schlacke, wenn die Stahlpfanne entsprechend gefüllt wird, ohne jede weitere Arbeit von selbst zum grossen Theil in den nebenstehenden Kasten, der nach vollendetem Ausgiessen ausgehoben und weggefahren wird.

Die Retorten sind, mit Ausnahme des oberen Drittels, mit basischen Steinen ausgemauert, von denen man ohne besonderen Unterschied betreffs Dauer dreierlei Sorten verwendet: englische, Duisburger (Vygen und Comp.) und Witkowitzer. Der Boden wird gemauert und werden Feren sowohl aus saurem, als auch aus basischem Material angewandt. Auch hat man hier Versuche gemacht, saure Böden anzuwenden, doch erwiesen sich diese Böden bisher nicht von hinreichender Dauer. Die Böden haben 6 Stück Feren zu 7 Düsen von 13 Millim. Durchmesser. Als Mörtel für das Mauerwerk verwendet man ein Gemenge von 90,5 Proc. Ziegelmehl mit 9,5 Proc. entwässertem Steinkohlentheer. Die Zusammensetzung der basischen Materialien giebt nachstehende Zusammenstellung:

	Ziegel von		basische Düsen
	Duisburg	Witkowitz	von Witkowitz
CaO	55,27	84,00	7,62
MgO	35,12	5,19	81,62
SiO_2	5,58	4,39	5,86
Fe_2O_3	2,84	6,03	5,50 (zusammen)
Al_2O_3	1,34	0,94	
P_2O_5	0,05	0,09	
MnO	—	0,52	

Für das Ausmauern einer Retorte sind 2570 Stück Ziegel von 1,84 Kilogrm. Gewicht, und für Herstellung eines Bodens 450 Stück Ziegel und 4 Mauerschichten erforderlich. Ein Boden hält 17—34, durchschnittlich 25, ein Retortenfutter durchschnittlich 60 Chargen, und für jede Charge braucht man 2,8 Feren. Bekanntlich hält ein saurer Boden beim Bessemerprocess etwa 16—20 Chargen. Aber in Teplitz hat man mit aus Dinas hergestellten Böden gewöhnlich an 100 und ausnahmsweise auch 160 Chargen erzielt. Basische Feren hielten 6 bis 13 Beschickungen aus.

Die Schlacke enthielt nach G. Moreau[1])

Kieselsäure	2,49
Eisenoxyd	8,19
Eisenoxydul	1,23
Phosphorsäure	27,35
Kalk und Magnesia	61,02

Das Roheisen wird sehr hitzig eingeschmolzen, so dass beim Einleiten durch die Rinne sehr starkes Funkensprühen eintritt. Dagegen werden Retorte und Zuschlag nur sehr mässig vorgewärmt, erstere weit weniger, als gewöhnlich beim Bessemerprocess. Beide erscheinen nur rothglühend. Teplitz, als Schienenwalzwerk, arbeitet natürlich vorwiegend auf Schienenstahl, mit 0,38—0,42 Proc. Kohlenstoff. Der Phosphorgehalt des Stahles wechselt zwischen 0,01 und 0,06 Proc. und ist durchschnittlich 0,03—0,04 Proc., also so gering, wie in sehr guten Gussstahlsorten. Nach den Daten einer längeren, mehrwöchentlichen Betriebsperiode ergiebt sich inclusive Rückkohlung der Verlust mit 14,80 Proc. und demgemäss die Vorwage mit 117,38 Proc. Hierbei ist der Umschmelzverlust im Siemensofen mit einbezogen, das in der Schlacke enthaltene metallische Eisen, welches nahe 1 Proc. beträgt, aber ausser Rechnung gelassen. Die Zuschlagsmenge in dieser Periode betrug auf Stabeisen bezogen 12,2 Proc. (100 Kilogrm. gebrannter Kalk loco Werk 1 fl. 25 kr.)

Unter Berücksichtigung der Preisdifferenz von Ilseder Roheisen loco Werk gegenüber Bessemerroheisen, und der niederen Kohlenpreise in dieser Gegend (loco Hütte für 100 Kilogrm. Mittelkohle Nr. 1 16 kr., Nusskohle 8 kr., Kesselkohle 1,5 kr.) ist es wohl sehr begreiflich, wenn man in Teplitz nicht daran denkt, je wieder zum sauren Betrieb zurückzukehren.

Helmholz[2]) in Bochum ist es gelungen, durch Zuschlag von Flussspath ohne Ueberblasen den Phosphor und die grösste Menge des Schwefels zu entfernen, doch war die Temperatur im Allgemeinen unzureichend, der Stahl kochte und war mitunter zu kalt um gegossen zu werden. Nachfolgende Analysen seiner Versuche zeigen auch, dass Chlormagnesium den Flussspath nicht ersetzt.

---

1) Le génie civ. 1881 p. 474.
2) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 82.

ütte	Roheisen Gewicht in Kilogrm.	Zuschlag Gewicht in Kilogrm.	Metallproben	Zusammensetzung					Bemerkungen
				Si	Mn	C	P	S	
chum	2500 Luxemburg	200 CaO	Roheisen	0,44	0,17	—	1,9	0,65	Man beendete die Charge nach Verschwinden der Kohlenstofflinie. 14 Min. Der Stahl walzte sich gut.
	48kg FeS_2	150 $CaFl_2$	Stahl	—	—	—	0,036	0,16	
ochum	2500 Hörde	200 CaO	Roheisen	0,07	2,01	—	3,05	0,08	$MgCl_2$ verflüchtigte sich sehr rasch.
	7000	60 $CaFl_2$	Metall	—	0,46	—	0,53	—	Verschwinden der C-Linie. 15 Minuten.
		30 $MgCl_2$	Stahl	—	—	—	0,05	—	2 Minuten Ueberblasen. Stahl giessbar.
ochum	2500 Luxemburg	150 CaO	Roheisen	—	—	—	1,97	0,42	
		70 $MgCl_2$	Probe	—	—	—	1,6	0,41	Verschwinden der C-Linie.
Bochum	7000 Hörde	750 CaO	Roheisen	—	2,6	—	1,5	0,3	
		360 $CaFl_2$	Stahl	—	—	—	0,02	—	Metall blieb zu kalt in der Pfanne.
Bochum	7000 Hörde	15 % CaO	Roheisen	—	2	—	2,75	0,01	
		300 $CaFl_2$	Stahl	—	—	—	0,07	—	

Nach Julian Denby in Huelva, Spanien, (Engl. P. 1880 Nr. 690) werden durch das in der Bessemerretorte befindliche geschmolzene Eisen abwechselnd Luft oder vorher oder nachher reducirende Gase geblasen in einer Menge, welche dem Phosphorgehalt entspricht. Als solche dienen für sich oder gemeinschaftlich Kohlenoxydgas aus Gichtgasen und Ammoniak aus Gaswasser, welche die Phosphorsäure als Phosphorwasserstoff oder als Phosphor verflüchtigen sollen.

Den Stahlfaçonguss bespricht F. Asthöver[1]). Die Herstellung von Gussstahl-Façongussstücken ist eine Erfindung des verstorbenen Direktors des Bochumer Vereins Jacob Mayer i. J. 1856 und fand zunächst auf Herstellung von Glocken und Eisenbahn-Scheibenrädern ihre Anwendung. Der Bochumer Verein verkaufte dieselbe seiner Zeit an die Firma Naylor Vickers & Sons in Sheffield, von welcher schon im Jahre 1861 gussstählerne Glocken, Scheibenräder, Herzstücke u. dgl. in Masse geliefert wurden. In Deutschland war es zunächst die Firma Fr. Krupp in Essen, welche die Fabrikation von

1) Stahl und Eisen 1881 p. 109.

Stahl-Façongusssachen, ähnlich wie der Buchumer Verein, aufnahm, und es beschäftigte sich gegen Ende der 60er Jahre bereits eine grössere Anzahl von Stahlwerken mit der Herstellung der verschiedenartigsten Façonstücke aus gegossenem Stahl. Während ursprünglich derartige Gegenstände nur von Tiegelgussstahl gegossen wurden, wie dies auch heute noch auf vielen Werken geschieht, hat man in den letzten Jahren auch aus anderen Flussstahlsorten Façongussstücke mit stellenweise sehr gutem Erfolge hergestellt. Der Stahl-Façonguss beruht im Wesentlichen darauf, dass zu dem herzustellenden Façonstück eine Masseform gefertigt wird, die der hohen Temperatur, mit welcher der flüssige Stahl in dieselbe hineingegossen wird, Widerstand zu leisten im Stande ist. Diese Form, mit oder ohne Formmaschine, nach Modell oder nach Art der Lehmformerei gebildet, muss aus einer sehr feuerfesten Masse bestehen, welche möglichst wenig gasbildende Substanzen enthält. Gewöhnlich besteht diese Formmasse aus einem Gemenge von reinem, feuerfestem Thon und von Koks, Graphit oder Holzkohle. Nachdem eine derartige Form gut getrocknet und gebrannt ist, wird der geschmolzene Stahl, welcher zu dem betreffenden Façonstück Verwendung finden soll, ähnlich wie bei der Eisengiesserei vergossen. Der Stahl selbst muss sehr gar geschmolzen sein, d. h. er muss frei sein von Oxyden und von anderen gasbildenden Substanzen. Nur wenn diese Bedingung erfüllt ist, ist es möglich, wirklich dichte Gussstücke zu erzielen. Wie im „Iron" [1]) hervorgehoben wird, sind hierbei nicht nur mechanische Schwierigkeiten zu überwinden, auch die chemische Zusammensetzung des Stahles ist zu berücksichtigen, da ein Stahl nicht mehr als 0,5 Proc. Silicium bei hohem Kohlenstoffgehalt keinen guten Guss geben kann, wie aus nachfolgender Zusammenstellung hervorgeht:

Chemische Zusammensetzung in Procenten			Absolute Festigkeit	Dehnung beim Reissen in Procent
C	Si	Mn	Kilogramm für 1 Quadratcentimeter Querschnitt	
0,26	0,26	0,41	4780	27,5
0,30	0,22	0,63	4889	24,0
0,35	0,23	0,61	5672	21,5
0,425	0,27	0,75	7389	13,1
0,50	0,40	0,66	7121	5,0
0,55	0,40	1,00	7294	9,8
0,77	0,46	0,67	5293	1,5
0,96	0,62	0,64	6034	1,0

Je weniger fremde Bestandtheile der Stahl enthält, je mehr er sich der idealen Zusammensetzung aus Eisen und Kohlenstoff nähert, desto besser ist er; jedes andere Element verringert seinen Werth. Nachdem

1) Iron 16 p. 487.

die Gussstücke die Formen verlassen haben, sollen sie noch geglüht werden, um einerseits die beim Guss unregelmässig geformter Stücke entstehenden Spannungen zu verringern, andererseits und hauptsächlich aber, um durch molekulare Umlagerung eine höhere Zähigkeit des Materiales zu erzielen.

Zur Herstellung dichter Stahlgüsse setzt Whitworth[1]) die Stahlblöcke unter hydraulischen Druck, — E. Thompson[2]) verwendet hochgepressten Dampf, — C. W. Siemens in London (*D. R. P. Nr. 12,037) bringt in die Form Wasser, Ammoniumcarbonat u. dgl. — A. Tamm[3]) bespricht die Zusammensetzung der Bessemergase, — W. Richard[4]) und F. Müller[5]) die im Stahl eingeschlossenen Gase. — Martius[6]) bemerkt dazu, dass die von Müller beschriebenen Versuche noch nicht so klare Resultate gegeben haben, dass man daraufhin schon einen bestimmten Schluss ziehen könnte, namentlich unter Berücksichtigung der Untersuchungen von Percy, welche derselbe ungefähr 15 bis 20 Jahre hindurch anstellte und bei denen Martius selbst theilweise Gelegenheit hatte, gegenwärtig zu sein. Sie wurden mit grossen Mengen von Eisen ausgeführt. So weit man die Versuche von Müller übersieht, sind sie nur mit so geringen Quantitäten Gas ausgeführt, dass genaue Resultate der gasometrischen Analyse mindestens zweifelhaft sind.

Zum Härten von Stahlwerkzeugen bestreichen Höfer und Schmidt in Hagen i. W. (D. R. P. Nr. 15,783) Feilen und andere Werkzeuge mit einem durch Kochen von Leim, Salz und Hefe hergestellten und durch Zusatz von Holzkohle und Graphit verdickten Brei. Nach dem Bestreichen wird erforderlichen Falls noch ein grob gepulvertes Gemisch von Horn, Holzkohle und Salz darauf geworfen, so dass sich eine feste Kruste bildet, welche die Feile gegen das Versetzen des Hiebes durch das Metall schützt und derselben während des Glühens Kohlenstoff zuführt. Zum Anlassen werden die Feilen in ein Bleibad gebracht, welches mit einem Gemisch von Potasche, Soda und Weinstein bedeckt wird, um die Oxydation des geschmolzenen Bleies an der Oberfläche zu verhindern. In diesem Metallbade bleiben die Feilen etwa 5 bis 8 Minuten, je nach der Dicke, und werden dann schnell in Kühlwasser abgelöscht. — W. Reunert in Annen (*D. R. P. Nr. 13,505) beschreibt das Härten von Gussstahlkanonenrohren u. dgl.

Ueber die Bestimmung der Kraftleistung der Walzenzugdampfmaschinen und des Kraftverbrauchs beim Walzen von Eisen und Stahl berichten sehr eingehend E. Blass, R. M. Daelen und Kollmann auf Grund zahlreicher,

---

1) Engineer 50 p. 113.
2) Engineer 50 p. 99; Dingl. Journ. 239 p. 137.
3) Iron 17 p. 58 und 148.
4) Engineer 51 p. 153.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 6.
6) Sitzungsber. des Vereins für Gewerbfleiss 1881 p. 63; vergl. Iron 17 p. 341.

sehr beachtenswerther Versuche [1]). — Auch F. Braune [2]) theilt vergleichende Versuche über den Kraftbedarf beim Walzen von Eisen und Stahl mit. — W. Wenström in Orebro (*D. R. P. Nr. 12,860) beschreibt ein Universalwalzwerk.

Schweissmittel. Um Eisen mit Stahl oder anderen Metallen zusammenzuschweissen empfiehlt J. Lafitte in Bordeaux (Oesterr. Pat. Kl. 48 v. 6. August 1880) ein Gemisch aus 50 Th. Borax, 30 Th. Eisenfeilspänen, 10 Th. Salmiak und 10 Th. Copaivabalsam. Das Gemisch wird in feines Metallgewebe oder Papier gehüllt zwischen die zu schweissenden, glühenden Flächen gebracht, welche dann durch Hämmern vereinigt werden. Das Hartlöthen von Kupfer an Eisenblech u. dgl. geschieht in derselben Weise.

Den Einfluss der Kälte auf die Widerstandsfähigkeit des Stahles, namentlich der Schienen und Reifen bespricht Streckert [3]), den der Hitze C. R. Roelker [4]), — Dudley [5]) den Widerstand der Schienen gegen die Abnützung. — Ueber die Classification von Eisen und Stahl bez. ihrer Festigkeit und Ausführung der betreffenden Proben liegt ein Gutachten der vom Vereine deutscher Eisenhüttenleute zur Revision der Classificationsbedingungen für Eisen und Stahl eingesetzten Commission vor [6]), sowie Vorschläge von L. Tetmajer [7]) und V. Deshayes [8]). Letzterer verwendet als Grundlage nur die Bruchfestigkeit R (résistance à la rupture):

1) Ganz besonders weicher Stahl, R bis herauf zu 40 Kilo-Quadratmillim.
2) Sehr weicher Stahl, $R = 40$ bis 50 Kilo-Quadratmillim.
3) Weicher Stahl, $R = 50$ bis 60 Kilo-Quadratmillim.
4) Harter Stahl, $R = 60$ bis 70 Kilo-Quadratmillim.
5) Sehr harter Stahl, $R = 70$ bis 80 Kilo-Quadratmillim.
6) Ganz besonders harter Stahl, R von 80 Kilo-Quadratmillim. u. mehr.

Dabei nimmt Deshayes an, dass die Bruchfestigkeit im Wesentlichen nur von der chemischen Zusammensetzung abhängt, während die Verlängerung und die Querschnittsveränderung stark von der physikalischen Beschaffenheit beeinflusst wird, welch letztere wiederum die Gleichmässigkeit, Dichtheit und den Widerstand des Stahles gegen Abnutzung bedingt. Der weiche Stahl der 1. und 2. Klasse darf nicht mehr wie 0,30 Proc. Kohlenstoff und so wenig wie möglich fremde Beimengungen, wie Mangan, Silicium, Schwefel und Phosphor, besitzen. Man wendet ihn gewöhnlich in geglühtem Zustande zu Blechen, Façoneisen, getrie-

1) Stahl und Eisen 1881 p. 57.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1881 p. 297.
3) Glaser's Annal. 1881 p. 185.
4) Journ. Franklin Inst. 1881 p. 241.
5) Zeitschrift des berg- und hüttenm. Ver. f. Steiermark und Kärnthen 1881 p. 128 und 176.
6) Zeitschrift des berg- und hüttenm. Ver. f. Steiermark und Kärnthen 1880 p. 325.
7) Eisen und Stahl 1881 p. 190.
8) Revue univers. 9 p. 467.

benen Gegenständen u. dgl. an. Die Sorten der 5. und 6. Klasse haben einen Kohlenstoffgehalt von 0,80 bis 1,20 Proc. und werden, um ihnen die nöthige Festigkeit zu geben, in Oel oder Wasser gehärtet. Die Anwendung des Manganstahles beschränkt sich nur auf besondere Fälle; er lässt sich, ebenso wie der Wolfram- und der Chromstahl, leicht härten. Die 3. und 4. Klasse umfassen angelassene, oder, wenn sie hohen Mangangehalt besitzen, geglühte Stahlsorten. Sie zeichnen sich aus durch ihren Widerstand gegen Biegung, Verdrehung und Schlag.

Mangan.

Manganerze werden am Kaukasus seit October 1879 gewonnen [1]). R. Hofmann [2]) berichtet über den Braunsteinbergbau in Solymos-Bucscava. Die Manganlagerstätte der S. B. Anna Vilmos-Gewerkschaft gehört jenen Thonschiefern des Karpathen-Sandsteins an, die im östlichen Theile des Arader Comitates zwischen den Thaleinschnitten der Maros und Körös am nördlichen Abhange des Drócsa-Gebirges bekannt sind; man wird wohl wenig fehlen, wenn man die Lagerstätte als der oberen Trias angehörig bezeichnet. Seit dem Jahre 1874 wird das Erz bergbaumässig gewonnen, durch Abdeckung der etwa 24 Meter mächtigen Lagerstätte, in welcher drei besonders reine 1 — 3 Meter mächtige Manganerzlager einbrechen. Das Erz besteht aus Manganit, Psylomelan, mit wenig Pyrolusit; 1 Kubikdecim. desselben wiegt 4 Kilogrm. (derb) bis 1,7 Kilogrm. (locker) und hat also nahezu das specifische Gewicht des Manganites mit 4,3 bis 4,5. Das Erz hält nach vielen Analysen durchschnittlich:

Mangansuperoxyd	54—59 Proc.
Manganoxyd	25—31 „
Kieselerde	7—12 „
Eisenoxyd	2—3 „

Der in den Oxydationsstufen enthaltene Gehalt an Manganmetall entspricht 54 — 58 Proc.; die sonstigen Bestandtheile sind 1 — 2 Proc. Thonerde, $^1/_2 - 1^1/_2$ Proc. Kalk. Das Erz ist ganz schwefelfrei und enthält 0,03 — 0,15 Proc. Phosphorsäure. Der hohe Gehalt an metallischem Mangan macht es selbst gegenüber dem spanischen, welches bei 70 Proc. Superoxyd nur 43 Proc. Manganmetall enthält, für die Ferromangan-Erzeugung besonders werthvoll, und ist dasselbe auch wegen seines geringen Eisengehaltes für die Glasfabrikation verwendbar.

Die Vorgänge im Manganhochofen bespricht A. Ledebur [3]). So lange man das Spiegeleisen bei Holzkohlen mit ziemlich kieselsäurereicher Schlacke erblies, enthielt dasselbe kaum mehr Mangan als höchstens 10 Proc.; als man aber später zum Koksbetriebe überging

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 249.
2) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 58.
3) Glaser's Ann. 1881 p. 449.

und dadurch gezwungen wurde, basischere Schlacken zu bilden, ermöglichten diese, sowie die bei Koks erreichbare höhere Temperatur im Schmelzraume auch eine stärkere Reduction von Mangan und man gewann Spiegeleisen mit einem Mangangehalte bis zu 20 Proc. Mit dem Mangangehalte des Spiegeleisens aber wuchsen die Herstellungskosten desselben in beträchtlichem Maasse, und so lange dasselbe seine hauptsächlichste Verwendung für den Puddelprocess fand, lag deshalb keine dringende Veranlassung vor, eine fernere Anreicherung des Mangangehalts anzustreben. Als seit Einführung der Flusseisendarstellung in der Bessemerbirne und dem Martinofen sich der Zusatz eines manganhaltigen Roheisens nach beendigter Entkohlung nothwendig machte, um das im Eisenbade gelöste Eisenoxydul zu zerstören, stellte sich bald die Nothwendigkeit heraus, bei Darstellung kohlenstoffärmeren Flusseisens manganreichere Eisenmanganlegirungen als bisher anzuwenden. Bekanntlich stellte man dieselben anfangs im Tiegel dar, gelangte aber unter dem Drucke der geschäftslosen Zeit seit 1873 alsbald dahin, auch im Hochofen Eisenmangane mit einem Mangangehalte von mehr als 50, ja mehr als 80 Proc., also wirkliches R o h m a n g a n statt Roheisen, zu erzeugen.

Mangan gehört zu den schwer reducirbaren Metallen, da die niedrigste Oxydationsstufe desselben, das Manganoxydul, nur noch durch Kohle in Weissglut zerlegt werden kann, während auf Eisenerze bekanntlich Kohlenoxydgas schon in Temperaturen unterhalb Rothglut einwirkt; das Bestreben des Eisenhüttenmanns ist darauf gerichtet, diese sogenannte indirekte Reduction durch Kohlenoxydgas nach Möglichkeit auszudehnen, damit, wenn die Bildung der Schlacke beginnt, nur noch wenig oxydirtes Eisen übrig sei und von derselben aufgenommen werde. Der Grund für dieses Bestreben liegt bekanntlich in der verschiedenen Ausnutzung des Brenn- und Reductionsmaterials bei indirekter und direkter Reduction. Bei indirekter Reduction wird Kohlenoxyd als Reductionsmittel benutzt, welches vor den Formen durch eingeblasenen atmosphärischen Sauerstoff gebildet war:

1 Kilogrm. Kohlenstoff, mit $^4/_3$ Kilogrm. atmosphärischem Sauerstoff zu $^7/_3$ Kilogrm. CO verbrannt, entwickelt	2470 W.-E.
Diese $^7/_3$ Kilogrm. CO, zur Erzreduction benutzt und dabei zu $^{11}/_3$ CO_2 verbrannt, entwickelten durch ihre Verbrennung .	5600 „
Zur Zerlegung des Eisenerzes, welches die zur Verbrennung des CO erforderlichen $^4/_3$ Kilogrm. Sauerstoff lieferte, wird annähernd Wärme verbraucht . . . . . $^4/_3 \times 4200 =$	5600 „

d. h. der Vorgang der indirekten Reduction ist weder mit einem Wärmeverbrauche noch mit einem Wärmegewinn für den Hochofen verknüpft, so dass die vorher bei Verbrennung der Kohle durch atmosphärischen Sauerstoff gewonnene Wärme, jene 2470 W.-E., dem Hochofen ungeschmälert zu Gute kommen und für das Schmelzen des Roheisens wie der Schlacken benutzt werden können. Bei der direkten Reduction durch festen Kohlenstoff dagegen ist der Vorgang folgender:

1 Kilogrm. Kohlenstoff mit $^4/_3$ Kilogrm. Sauerstoff, welcher dem Erze entzogen wurde, verbrannt, liefert	2470 W.-E.
Zur Zerlegung des Erzes, welches diesen Sauerstoff lieferte, wird Wärme verbraucht (wie oben)	5600 „
somit Wärmeverbrauch	3130 W.-E.

Die gesammte Differenz berträgt mithin 2470 + 3130 = 5600 W.-E., welche für jedes Kilogrm. zu direkter Reduction verbrauchten Kohlenstoffs dem Hochofen verloren gehen und durch einen entsprechenden Mehrverbrauch an Kohle ersetzt werden müssen. Es erklärt sich hieraus die rasche Abkühlung des Eisenhochofens, sobald durch beschleunigten Schmelzgang, Oberfeuer oder sonstige Ursachen vermehrte direkte Reduction eintritt; insbesondere findet der ausserordentlich grosse Brennstoffverbrauch des Manganhochofens durch diese Verhältnisse seine ausreichende Begründung. Die Schwierigkeit des Betriebes wächst aber noch durch den Umstand, dass der Schmelzpunkt der Manganlegirungen mit ihrem Mangangehalte steigt, man also gezwungen ist, trotz des erheblich grösseren Wärmeverbrauchs eine entsprechend höhere Temperatur zu erzeugen, als im Eisenhochofen.

Der Manganhochofenprocess in seiner gewöhnlichen Form unterscheidet sich von dem Eisenhochofenprocesse wesentlich durch das eigenthümliche Verhalten der Manganerze gegenüber dem aufsteigenden Kohlenoxydgase. Man pflegt unter den in der Natur vorkommenden Manganverbindungen vorzugsweise die Pyrolusite für den Hochofenbetrieb zu benutzen. Während nun das Oxydul MnO, nur noch durch festen Kohlenstoff zu metallischem Mangan reducirt werden kann, geben jene höheren Oxydationsstufen einen Theil ihres Sauerstoffsgehalts verhältnissmässig leicht an Kohlenoxydgas ab, sich dabei gemäss der für diese Reduction angewendeten Temperatur in Mn_2O_3, Mn_3O_4 und MnO umwandelnd, welches letzteres jedoch an der Luft rasch wieder zu Mn_3O_4 oxydirt wird. Nach Thomsen[1]) beträgt die zur Zerlegung des Mn_2O in MnO + O erforderliche Wärme für jedes Atom frei werdenden Sauerstoffs 21,511 W.-E.; also für den Gewichtstheil des letzteren 1344 W.-E. Ein Gewichtstheil Sauerstoff aber entwickelt, wenn es $^7/_4$ Gewichtstheile Kohlenoxydgas verbrennt, 4205 W.-E., der Netto-Wärmegewinn bei jenem Reductionsprocesse beträgt mithin 4205 — 1344 = 2681 W.-E., und somit beträchtlich mehr, als wenn, wie z. B. vor den Formen des Hochofens, durch dieselbe Menge freien Sauerstoffs Kohle zu Kohlenoxyd verbrannt wird. Die dadurch hervorgerufene Temperatursteigerung aber muss um so beträchtlicher sein, als der dem Erze entzogene Sauerstoff nicht, wie der atmosphärische Sauerstoff, einen grossen Ballast von Stickstoff mit in das Gemenge führt. Dem berechtigten Bestreben des Eisenhüttenmanns, seinen Hochofen mit „kühlem Haupte und warmem Fusse" arbeiten zu lassen, stellen sich bei dem Manganhochofen also zwei grosse Schwierigkeiten entgegen: Der grosse Wärmeverbrauch im Gestelle zur direkten Reduction des

1) Poggend. Ann. 151 p. 211.

Manganoxyduls und die besprochene Wärmeerzeugung im obern Schachte. Erstere Schwierigkeit lässt sich durch starke Erhitzung des Windes, Anwendung dichter Brennstoffe und ausreichende Menge derselben überwinden; dass die andere bislang noch nicht beseitigt ist, zeigt sich an dem starken Oberfeuer und der heissen Gicht unserer Manganhochöfen, aus welcher die Gichtgase ungenutzt entweichen, da alle Gasentziehungsapparate rasch zerstört werden würden. Nun lässt sich allerdings nicht verkennen, dass bei einem Manganhochofen, in welchem ohnehin das Mangan aus dem Oxydul nur direkt durch weissglühende Kohle reducirt werden kann, die Nachtheile des Oberfeuers nicht so schwer wiegen als in einem Eisenhochofen, wo durch dasselbe sofort das Maass der direkten Reduction und somit der Brennstoffverbrauch erheblich vergrössert werden muss. Immerhin bleibt es wohl zweifellos, dass durch Beseitigung des Oberfeuers auch bei Manganhochöfen der Betrieb erheblich erleichtert werden könnte. Nicht allein würde die Bedienung des Ofens leichter, die vorkommenden Reparaturen seltener werden, man würde auch im Stande sein, die Gichtgase abzufangen und zu benutzen, und selbst der Brennstoffverbrauch würde sich voraussichtlich etwas ermässigen, theils wegen der alsdann vermehrten indirekten Reduction der vorhandenen Eisenoxyde, welche jetzt vorzeitig verschlackt werden, theils auch, weil diejenige Kohle, welche zweifellos in der heissen Gicht reducirend auf die aufsteigende Kohlensäure des Gasstroms einwirkt und dadurch dem Ofen vollständig nutzlos entzogen wird, alsdann dem letztern verbleibt und im untern Theile desselben nutzbar gemacht werden kann. Da die vornehmste Ursache jenes Oberfeuers in der Anwendung sauerstoffreicher Manganerze zu suchen ist, so würde mit einer Beseitigung der Ursache, d. h. durch eine vorausgehende Umwandlung des Mangansuperoxyds in Manganoxyduloxyd, auch die Wirkung wegfallen, die Gicht kälter, der Brennstoffverbrauch geringer werden. Dieses wird erreicht (D. R. P. Nr. 14,155) wenn man die Erze in einem geschlossenen Apparate der Einwirkung eines hoch erhitzten Windstromes aussetzt, oder indem man bei einer Temperatur von etwa 300° einen Kohlenoxyd enthaltenden Gasstrom auf sie einwirken lässt. Dadurch werden die Erze in niedrigere Oxydationsstufen Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 übergeführt. Bei dem ersten Verfahren mischt sich der freiwerdende Sauerstoff mit dem Gebläsewind, wodurch bei der Anwendung des letzteren für den Hochofenbetrieb eine Temperatursteigerung im Gestell des Ofens eintreten würde. Das Verfahren erfordert jedoch umständliche Apparate, lange Zeitdauer und eine Temperatur von nicht unter 700°. Zur Ausführung des zweiten Verfahrens dient ein Herdofen mit geneigter Sohle (nach Art der Moser'schen oder Hasenclever-Helbig'schen Röstöfen), bei welchem die Gase an der tiefsten Stelle eintreten, während die Erze dem Gasstrome entgegenrücken. Als Reductionsgase können Generatorgase oder noch zweckmässiger die Gichtgase des Hochofens benutzt werden; denn sobald dieser nicht mehr mit jenen an Sauerstoff reichen, sondern nur mit den in beschrie-

bener Weise vorbereiteten Manganerzen beschickt wird, werden die Gichtgase desselben, in Folge der Schwerreducirbarkeit des Mangans, reicher an Kohlenoxyd sein. Da die Zersetzung schon bei 220° beginnt und dann rasch verläuft, die Gichtgase aber häufig mit noch höherer Temperatur den Ofen verlassen, so ist eine besondere Heizvorrichtung nicht immer erforderlich. — Es kann noch die Frage aufgeworfen werden, ob nicht eine Verminderung des Manganverlustes zu erreichen sein wird, welchen der reiche Mangangehalt der beim Betriebe fallenden Schlacke mit sich bringt. Da aus naheliegenden Gründen die Reduction des Manganoxyduls nur aus einer stark basischen Schlacke gelingt, so müsste, wenn auch der Rest desselben reducirt werden soll, eine gleich starke und schwieriger reducirbare Base an Stelle des Manganoxyduls in der Schlacke treten; diese Base müsste aber auch, wie das Manganoxydul, die Eigenschaft besitzen, die Schmelztemperatur des Kalksilicats soweit zu erniedrigen, dass es in der Temperatur des Manganhochofens schmelzbar bleibt, und sie dürfte, um mit Vortheil benutzt werden zu können, nicht so theuer zu stehen kommen als das Manganoxydul. Es scheint demnach wenig Aussicht auf eine Erreichung jenes Ziels vorhanden zu sein.

Einfluss des Mangans auf die Festigkeit des Eisens. Auf der Düsseldorfer Gewerbeausstellung 1880 hatte die Actiengesellschaft Phönix in Laar bei Ruhrort Puddelstahl, welcher aus Roheisen von 1,6 Proc. Phosphorgehalt unter Zusatz von 1 bis 4 Proc. Ferromangan von 67 Proc. Mangangehalte gepuddelt war, ausgestellt. Den Probestücken waren folgende Zerreissresultate beigegeben:

		Ohne Zusatz von Ferromangan	Mit Zusatz von Ferromangan			
			1 Proc.	2 Proc.	3 Proc.	4 Proc.
Festigkeit . . .	k/qmm	36,7	40,7	42,2	42,6	44,8
Dehnung . . .	Proc.	9,5	17,0	18,0	25,0	27,0
Contraction . .	Proc.	23,2	23,3	30,4	38,3	43,6

Zu Prüfung dieser Angaben benutzte Th. Voigt[1]) Roheisen mit etwa 1,5 Proc. Phosphor und Ferromangan mit 63 Proc. Mangan. Sämmtliche Posten wurden in einem und demselben Ofen von denselben Puddlern ganz gleichartig auf Feinkorn verarbeitet und die Luppen in der Viereckwalze zu Stäben von 40 Quadratmillim. ausgewalzt. Diese Stäbe wurden in gleiche Stücke geschnitten und hieraus Packete gebildet von gleicher Form und Gewicht, welche geschweisst und zu Stäben von ebenfalls etwa 40 Quadratmillim. ausgewalzt wurden. Von jeder Probestange wurden alsdann zwei Stäbe für die Zerreissversuche genommen und zwar von jedem Ende einer. Sämmtliche

1) Stahl und Eisen 1881 p. 115.

Stäbe wurden zusammen geglüht, in Asche langsam abgekühlt, auf der Drehbank ausgedreht und dann zerrissen. Zur Feststellung, wie weit bei einem höheren Zusatz Ferromangan die Zahlen für Festigkeit, Ausdehnung und Contraction steigen würden, ging Voigt bis zu 7,5 Proc. Ferromanganzusatz. Der gesteigerte Zusatz von Ferromangan ist nach den mitgetheilten Versuchsresultaten fast ohne jede Wirkung geblieben und ist von einer gleichmässigen Steigerung der drei Coefficienten keine Rede. Für den Zweck, ein Fabrikat von beliebiger Güte herstellen zu können, unter Verwendung eines stark Phosphor haltigen, also billigen Roheisens, ist aber das hoch Mangan haltige Eisen zu theuer. Die obigen Mischungen kosteten damals 51,3 bis 71,9 Mk. für 1000 Kilogrm.; für letzteren Preis war aber zu gleicher Zeit bestes Roheisen zu kaufen, mit welchem man den Zweck, eine vorzügliche Qualität herzustellen, jedenfalls sicherer erreichen möchte.

In Folge einer Preisaufgabe des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses[1]) für die beste Reihe von Eisenmanganlegirungen lieferte die Gutehoffnungshütte zu Reihe a) mit steigendem Mangangehalt 16 aus Flusseisen im Bessemerwerk unter Zusatz von Manganlegirungen hergestellte Stäbe (Nr. 12 bis 27). Die Manganlegirung wurde während der Bessemerhitze in besonderem Tiegel geschmolzen, dem Flusseisen vor dem Giessen des Blocks zugesetzt und mit dem ersteren durch Umrühren innig gemischt. Die erstarrten Blöcke wurden in einem kleinen Flammofen zur Kirschrothglut erwärmt und unter einem Dampfhammer von 500 Kilogrm. ausgestreckt, nochmals ebenso angewärmt und auf die vorgeschriebene Länge abgehauen. Sämmtliche Stäbe liessen sich sehr gut schmieden, wenngleich diejenigen mit hohem Mangangehalt dem Hammer einen beträchtlichen Widerstand entgegensetzten. Zu Reihe b) mit steigendem Kohlenstoff wurden Stäbe (Nr. 1 bis 11) eingesendet, die so hergestellt waren, dass dem Flusseisen anstatt einer Manganlegirung ein manganfreies hochgekohltes Eisen zugesetzt wurde. Vor dem jedesmaligen Giessen des Blocks wurde dieses Eisen in einer kleinen Pfanne mit dem Hauptmaterial innig vermischt. Im übrigen wurden die Gussblöcke wie die der Reihe a) behandelt. Seelhoff sandte zu Reihe a) 15 Stäbe ein (Nr. 28 bis 42), von denen 4 (Nr. 28 bis 31) geschmiedet, die übrigen lediglich durch Schalenguss hergestellt waren, zur Reihe b) (Nr. 43 bis 52) 10 Stäbe, von denen 6 geschmiedet, die übrigen (Nr. 47 und 49 bis 52) lediglich durch Schalenguss.

Die Resultate der von Finkener ausgeführten Analysen (siehe Tabelle S. 67 u. 68) stimmten weder mit den von den Bewerbern gemachten Angaben, noch mit den Forderungen der Preisaufgabe. Daraus ergibt sich die praktisch wichtige Thatsache, dass eine Mischung verschiedener Eisenarten oder Legirungen sehr schwierig ist, dass das Mangan ungemein leicht oxydirt wird und wieder aus der Legirung verschwindet, dass daher auf die Mischung bei der Flusseisenerzeugung eine sehr

---

1) Dessen Mittheil. 1881 p. 509.

Laufende Nr.	Analyse. Proc.			Festigkeit bei Zug.			
	C	Mn	P	Bruch-festigkeit	Con-traction Proc.	Werth-ziffer [1])	Elastici-tätsgrenze
1	0,36	0,42	0,099	53,73	5,44	59,17	30,07
2	0,30	0,89	0,114	61,40	17,77	79,17	20,13
3	0,77	0,62	0,095	48,50	0,8	49,30	19,20
4	0,85	0,52	0,103	54,35	0	54,35	20,13
5	0,84	0,55	0,084	69,45	2,41	71,86	19,12
6	0,96	0,55	0,081	55,36	1,18	56,54	33,21
7	1,09	0,71	0,102	67,70	0,8	68,50	43,45
8	1,20	0,59	0,075	79,20	3,15	82,35	31,08
9	1,32	0,77	0,093	67,20	1,59	68,79	31,33
10	1,62	0,66	0,096	57,60	1,86	59,46	29,30
11	1,94	0,88	0,096	68,71	0,8	69,51	?
12	0,29	0,24	0,116	57,09	16,03	73,12	8,08
13	0,50	0,49	0,080	59,11	26,91	86,02	16,16
14	0,35	0,44	0,115	61,11	"	"	17,31
15	0,29	0,61	0,109	64,17	7,83	72,00	29,30
16	0,42	1,00	0,094	74,27	2,38	76,65	30,32
17	0,56	1,38	0,097	82,21	43,15	125,36	41,10
18	0,31	1,53	0,131	69,72	3,94	73,66	25,26
19	0,55	2,07	0,111	73,18	0,79	73,97	29,07
20	0,69	2,02	0,109	66,17	"	"	"
22	0,70	2,56	0,100	71,18	0,78	71,96	29,07
28	0,58	0,32	0,021	60,44	38,41	98,85	23,97
29	0,91	0,60	0,031	99,40	7,25	106,65	30,97
30	1,41	0,93	0,034	84,92	0,23	85,15	42,96
31	1,43	1,19	0,051	103,40	3,79	107,19	50,95
43	0,58	0,35	0,022	73,93	26,03	99,96	28,97
44	0,63	0,30	0,021	74,18	38,42	112,60	30,97
45	0,96	0,49	0,022	102,90	5,71	108,61	36,96
46	1,42	0,55	0,016	83,92	1,83	85,75	34,97
48	1,51	1,26	0,051	86,41	1,83	88,24	48,41

grosse Sorgfalt zu verwenden ist, wenn ein gleichartiges Produkt erzielt werden soll. Auch beim Abdrehen und Abhobeln der Stäbe für die Zerreissproben zeigten sich eine Menge Flecken, welche die unvollkommene Mischung bekundeten. Die von Spangenberg ausgeführten Festigkeitsbestimmungen (siehe Tabelle S. 67 u. 68) auf Zug und Biegung ergaben, dass für Eisen, von welchem eine grosse Festigkeit verlangt wird, der Mangangehalt niemals 3 Proc. überschreiten darf, denn alle Eisenstäbe

1) Erhalten durch Addition der Bruchfestigkeit in Kilogramm für ein Quadratmillimeter und der Quercontraction, ausgedrückt in Procenten des ursprünglichen Querschnitts. Es wird also, so wenig sich die Addition von Gewichten und Procenten mathematisch rechtfertigen lässt, doch mit dieser Werthziffer sowohl der Festigkeit als der Zähigkeit Rechnung getragen. Je höher diese Zahl zeigt, für desto werthvoller hält man Eisen und Stahl, vorausgesetzt, dass weder die Bruchfestigkeit noch die Contraction einseitig unter einer gewissen Grenze liegen.

Laufende Nr.	Analyse. Proc.			Biegung.
	C	Mn	P	Bruchfestigkeit.
21	0,53	2,37	0,115	63,72
23	0,60	3,30	0,124	61,48
24	0,58	0,91	0,104	90,88
25	0,74	3,66	0,091	49,63
26	0,65	3,49	0,096	77,09
27	0,66	4,37	0,094	58,21
32	1,82	1,56	0,051	56,46
33	1,98	1,91	0,064	27,89
34	1,96	2,51	0,066	49,48
35	2,10	2,85	0,078	52,68
36	2,34	3,17	0,088	40,31
37	2,20	4,34	0,092	32,83
38	2,07	5,15	0,097	52,79
39	2,24	5,85	0,117	38,97
40	2,14	7,26	0,125	44,10
41	2,25	8,12	0,148	43,93
42	2,42	11,40	0,181	44,86
47	2,10	0,35	0,025	56,97
49	1,74	1,44	0,055	46,47
50	1,76	2,12	0,058	58,44
51	2,90	2,27	0,054	53,09
52	2,21	2,21	0,047	42,66

mit höherem Gehalt liegen unter einer Grenze von 78 Kilogrm. Es scheint, als wenn das günstigste Verhältniss etwa 0,95 Proc. Kohlenstoff und 0,5 bis 0,6 Proc. Mangan sein müsse. Die Querschnittsverminderung zeigt sich (abgesehen von Nr. 17) am grössten bei Nr. 28 und 44 d. h. bei einem Kohlenstoffgehalt von etwa 0,6 und einem Mangangehalt von 0,30 bis 0,32 Proc. Der höchste Elastizitätsmodul fällt auf Nr. 12 mit 0,29 Proc. Kohlenstoff und 0,24 Proc. Mangan, die höchste Elastizitätsgrenze auf Nr. 31 mit 0,43 Proc. Kohlenstoff und 1,19 Proc. Mangan. In der Praxis werden diese Resultate nicht ohne weiteres zu gebrauchen sein, sondern man wird stets den Einfluss zu berücksichtigen haben, den die Nebenbestandtheile, namentlich der Phosphorgehalt ausgeübt haben müssen.

Nickel und Kobalt.

Herstellung von hämmerbarem Nickel. Nach J. Gar[illegible] ist das geschmolzene Nickel lediglich wegen seines Gehaltes an absorbirtem Sauerstoff brüchig. Diese unangenehme Eigenschaft wird

[illegible] 91 p. 331.

beseitigt, wenn man das Nickel mit Mangan zusammenschmilzt, besser aber noch Phosphor hinzufügt. Zu diesem Zweck wird dem Nickel eine entsprechende Menge Phosphornickel zugesetzt, welches durch Schmelzen eines Gemenges von phosphorsaurem Kalk, Kieselsäure, Kohle und Nickel erhalten wird. Der Phosphor macht bei einem Gehalt von 0,3 Proc. das Nickel weich, hämmerbar; ausserdem giebt Phosphor haltiges Nickel mit Kupfer und Eisen werthvolle Legirungen.

Das Verfahren von H. Wiggin und Comp. in Birmingham [1]) zur Darstellung von walzbarem Kobalt und Nickel beruht auf dem Zusatz von Mangan zu dem geschmolzenen Nickel oder Kobalt kurz vor dem Giessen und hat sich ein Zusatz von $1^1/_2$ bis 3 Proc. am besten bewährt. Ein zu hoher Mangan-Zusatz (über 5 Proc.) macht das Metall hart, ein zu geringer lässt es vollkommen brüchig. Die ersten gelungenen Versuche wurden im Januar 1880 angestellt. Dass das Mangan hierbei nur das im geschmolzenen Nickel aufgelöste Nickeloxydul reducirt, geht schon daraus hervor, dass beispielsweise in einer Probe bei einem Zusatz von $1^1/_2$ Proc. Mangan nur noch 0,14 Proc. im gewalzten Nickel vorgefunden wurde.

Das auf diese Weise dargestellte Nickel (und Kobalt) lässt sich gut walzen, schmieden, zu Draht ausziehen und schweissen, letzteres auch auf Eisen und Stahl. Es wird zu verschiedenen Artikeln gebraucht, zu denen bisher Neusilber gebraucht wurde und lässt sich besser verarbeiten, als die besseren Qualitäten Neusilber von 20 bis 30 Proc. Nickelgehalt. Vorzüglich eignet es sich auch zu Anoden für galvanische Vernickelung und wird von vielen Fabrikanten wegen gleichmässigen Arbeitens den gegossenen Anoden vorgezogen.

Verfahren zum Schweissen von Eisen mit Nickel und Kobalt. Th. Fleitmann in Iserlohn (D. R. P. Nr. 13,304) hat gefunden, dass man nicht nur Eisen und Stahl mit reinem Nickel oder Kobalt oder eisenhaltigem Nickel zusammenschweissen und solcherweise nickelplattirte Bleche und Draht herstellen, sondern auch die Legirungen von Kupfer und Nickel, die sich in der Glühhitze walzen lassen, mit Nickel durch Schweissprocess vereinigen kann, sei es unter dem Hammer oder durch kräftigen Walzendruck. Erforderlich ist, dass man dabei die zu schweissenden Metalle in dünnes Metallblech, namentlich Eisenblech, einschliesst, welches dann wieder abgebeizt wird, oder dass man die Metalle in luftdicht verschlossenen Gefässen glüht. Ferner kann man die Metalle vor dem Zusammenbringen in einer Atmosphäre von Kohlenwasserstoffen oder Kohlenoxydgas glühen, worauf ein rasches Hämmern und Auswalzen folgen muss. In gleicher Weise lassen sich auch Eisenbleche mit den Legirungen von Kupfer und Nickel mittels Schweissprocess herstellen (vgl. Jahresb. 1880, S. 161).

---

1) Nach briefl. Mittheil. d. H. G. A. Boeddicker; eine gef. einges. nach diesem Verfahren hergestellte Nickelanode ist in jeder Beziehung tadellos. F.

Aluminium.

Zur Herstellung von Aluminium zersetzt A. Berthaut in Paris (Engl. P. 1879, Nr. 4087) geschmolzenes Chloralumiumnatrium durch den, mittels einer elektrodynamischen Maschine erzeugten galvanischen Strom unter Anwendung einer aus Kohle und Thonerde gepressten Platte als Anode. — Kagenbusch in Leeds (Engl. P. 1879, Nr. 4811) macht den sonderbaren Vorschlag Thon mit Flussmitteln zu schmelzen, dann unter Zusatz von Zink u. dgl. durch den elektrischen Strom zu zersetzen und aus der erhaltenen Aluminiumbleilegirung das Aluminium durch Kupellation zu gewinnen. — F. Lauterborn (D. R. P. Nr. 14,495) will Kryolith mit Wasser zersetzen, das erhaltene Fluoraluminium durch Glühen mit Gyps und Kohle in Schwefelaluminium überführen und dieses mit metallischem Eisen reduciren. — J. S. Howard (Engl. Pat. 1879, Nr. 1909) will Aluminium durch Erhitzen einer Mischung von Thonerde, Kohle und Kochsalz herstellen.

Kupfer.

A. Iwan[1]) beschreibt die Kupferkiesbergbaue am Mitterberg und am Bürgstein im Salzburgischen, — A. Reh[2]) das Kupfererzvorkommen in der Permischen Formation Südrusslands; letztere sind sämmtlich so arm, dass die Versuche ihrer Ausbeutung grosse Geldverluste herbeigeführt haben. — Die Kupfererzablagerungen von Neusüdwales erstrecken sich über eine Fläche von 4 Millionen Acres, werden seit 1858 zwar an mehreren Orten gewonnen, doch würde eine Besserung der Wege und Kupferpreise noch eine wesentliche Steigerung der dortigen Kupfergewinnung zur Folge haben[3]). F. d'Albuquerque d'Orey[4]) bespricht die Kupfererzlagerstätten in Portugal, E. Wadsworth[5]) die am Obernsee.

Der in Peru und Bolivia vorkommende Krönkit hat nach Domeyko[6]) folgende Zusammensetzung:

Kupferoxyd	23,20
Natron	18,04
Schwefelsäure	46,56
Thonerde	0,22
Kupfersulfat	0,90
Wasser	11,08
	100,00

entsprechend der Formel $CuSO_4.N_2SO_4.2H_2O$ (oder $CuO,SO_3 + NaO,SO_3 + 2HO$).

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1880 p. 569.
2) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1881 p. 276.
3) Deutsches Handelsarchiv 1881 Nr. 8.
4) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 310.
5) Engin. Mining Journ. 32 p. 270.
6) Engin. Mining Journ. 32 p. 302.

richt historisch H. Hussey
ieb im Nagy-
Standpunkte
rocesse,
ondy[3]).
Nr. 3586)
nem Strome
n Chloride in
ammern durch
isch die Metalle
. 1879, Nr. 4481)
ickel und Zink ent-
othglut, zieht mit ver-
in bekannter Weise.
Verwendung finden.
tzer Cementwässer
enge des Fälleisens für je
. Auf den Vorschlag von
as Kupfer durch ein Gemisch
rwendeten Cementwässer ent-

	ter Cementwasser		Halden-Cementwasser
	im Jahre 1880		Im Jahre 1880
9	A	B 4 Mon. später	
rm.	4,72 Grm.	3,82 Grm.	5,275 Grm.
	17,1	9,3	13,1
	23.4	11,5	4,6

r das Gemisch von Eisen und Koks geleitet
e 100 Kilogrm. gefälltes Kupfer 262 Kilogrm.
liesen Versuchen die atmosphärische Luft zu-
las Kupfer vollständig gefällt, während bei An-
lein noch nicht die Hälfte des Kupfers gewonnen
inderung des Luftzutrittes wurde ein noch reineres
inderung des Eisenverbrauches erzielt. Es gelang
r Menge Koks an Kupfer niederzuschlagen. —
ant[5]) bespricht die Hydrometallurgie des

Mining Journ. 32 p. 213, 229, 250 und 266.
r. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 224 und 240.
eering 31 p. 82.
rr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1880 p. 613.
in. Mining Journ. 32 p. 104 und 118.

Um von Kupfer dichte und geschmeidige Güsse zu erhalten, setzt S. Walker in Birmingham (D. R. P. Nr. 12,576) dem geschmolzenen Kupfer 1 Proc. Kryolith, 0,25 Proc. Bleizucker und 1 Proc. Borax hinzu und giesst das Kupfer nach 10 bis 15 Minuten in die Form.

Zur Raffination des Kupfers presst K. A. Hering in Freiberg (D. R. P. Nr. 10,717) durch das geschmolzene Metall nach dem Abziehen der ersten Schlacke so lange atmosphärische Luft hindurch, bis eine gewonnene Probe ergiebt, dass Eisen nicht mehr vorhanden ist. Darauf wird das entstandene Gekrätz vom Metallbade abgezogen und, wenn das Kupfer Neigung zum Kochen zeigt, lässt man dieses darauf ruhig verlaufen wie gewöhnlich. Wenn das zu raffinirende Kupfer stark Arsen oder Antimon haltig ist, wird durch das Metallbad Chlorgas gepresst, bis die Probe ergiebt, dass diese Stoffe entfernt sind. Nach dem Durchleiten des Chlorgases oder andernfalls als Fortsetzung der ersten Operation lässt man wiederholt gepresste Luft durch das Metallbad gehen, um die schwer oxydirbaren Stoffe, wie z. B. Nickel, zu beseitigen und das Kupfer in den hochgaren Zustand zu bringen. Zeigt die Probe eine schöne reine Hochgare, so unterbricht man dieses Durchleiten von Luft, reinigt das Bad vom entstandenen Gekrätz und geht zur Reduction mittels Polen bezieh. mittels Durchleiten von Kohlenoxydgas durch das Metallbad über. Ist das Kupfer danach dicht geworden, so wird das Gekrätz abgezogen und man schreitet endlich zum Hammergarmachen. Hierzu überdeckt man das Metallbad mit Holzkohlen und leitet nun durch dasselbe so lange Kohlenoxyd- und Phosphorgas, bis das Kupfer die volle Zähe erhält, worauf man sofort zum Ausschöpfen desselben schreitet.

P. Manhes in Lyon (D. R. P. Nr. 15,562) will die Darstellung von raffinirtem Kupfer aus Kupferlechen in Bessemerbirnen ausführen (vgl. J. 1879, S. 176). Schwefelhaltige Kupfererze werden zu diesem Zwecke in einem Gebläseschachtofen nieder geschmolzen und der erhaltene Lech in der Retorte wie Roheisen beim Bessemern behandelt. Der Process ist beendet, wenn die Dämpfe der schwefligen Säure fast völlig verschwunden sind. Um das erhaltene Rohkupfer hammergar zu machen, wirft man in die Birne Holzkohlen ein und bläst mit dem Gebläsewind Holzkohlenstaub durch das Bad. Die Reduction des Kupferoxyduls wird durch Pohlen mittels einer saftigen Holzstange beendet. Ist der Lech sehr eisenhaltig, so wählt man basische Birnenausfütterungen, um ein Zerstören des Futters zu vermeiden oder man giebt saure Zuschläge zu. Wenn schwefelarme Leche, welche nicht genug Schwefel enthalten, um das Bad während der Operation in genügendem Flüssigkeitsgrade zu erhalten, verblasen werden sollen, so führt man in das Bad Schwefel- oder Kohlenstaub ein, oder man führt dem im Schachtofen niederschmelzenden Lech Mangan, Silicium oder Phosphor als Wärmeentwickler zu, in Form von Spiegeleisen, Ferromangan, Ferrosilicium u. s. w. Die Sauerstoff und Kohlensäure

igen Kupfererze werden, um nach diesem Verfahren verhüttet werden können, mit Schwefel verschmolzen und dadurch in Leche umandelt.

Blei.

Bleierze vom k. ung. Berg- und Hüttenamte in Rodna: I. Unrösteter Bleischlich, untersucht (im Laboratorium d. k. k. Generalbiramtes in Wien 1880) von E. Priwoznik; II. verrösteter Bleilich, untersucht von L. Schneider[1]).

	I.	II.
Blei	47,29	54,47
Zink	0,67	0,87
Kupfer	Spuren	0,02
Silber	0,059	0,061
Gold	0,0001	0,0001
Antimon	0,02	0,027
Arsen	0,34	0,03
Eisen, in Salzsäure unlöslich	19,60	24,06
Eisen, in Salzsäure löslich	0,76	
Kalk und Magnesia	Spuren	Spur
Kieselsäure	0,49	0,80
Thonerde	0,11	0,23
Schwefel	29,86	2,72
Schwefelsäure	—	2,25

ine Durchschnittsprobe von 1000 Tonnen Erze von Leadville in olorado[2]) enthielt:

Kohlensäure	5,58
Bleioxyd	25,77
Silber	0,31
Kieselsäure	22,59
Schwefel	0,90
Eisenoxydul	0,89
Eisenoxyd	24,86
Manganoxyd	4,03
Thonerde	3,99
Kalk	2,36
Magnesia	3,04
Arsenik	0,01
Antimon	0,02
Kali und Natron	0,98
Chlor	0,09
Feuchtigkeit	5,58
Gold und Kupfer	Spuren

A. Frantz[3]) bespricht das Blei und Zinn im Alterthume, C. Capacci[4]) das Berg- und Hüttenwesen Freibergs,

1) Gef. einges. von E. Priwoznik.
2) Engin. Mining Journ. 31 p. 6 und 315.
3) Berg- und hüttenm. Zeit. 1880 p. 365, 437 und 448.
4) Revue univers. d. mines 9 p. 229.

— Isser[1]) die Blei und Zinkwerke der Gewerkschaft Silberleithen zu Biberwier im Oberinnthale, namentlich die Gewinnung und Aufbereitung der Erze.

Der Schemnitzer Rundofen ist nach J. H. Langer[2]) ein 8förmiger Rundofen nach dem Systeme Pilz, jedoch ohne Mantel, mit eisernem, durch Wasser gekühlten Gestelle, hat einen Blei- und zwei Lechabstiche, doppelte Schlackenrinnen, radiale Gasableitungen. Der obere Theil des Ofens (Fig. 5 und 6) ruht auf 8 durch Quadern festgelegten gusseisernen Säulen, die unter einander durch Eisenplatten

Fig. 5.

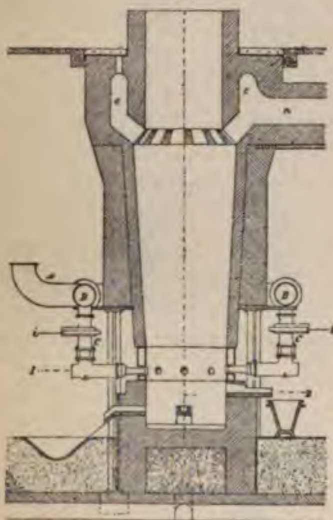


Fig. 6.



Schnitt I—II.

verbunden sind, welche den unterhalb des Kühlringes liegenden Ofentheil umfassen; blos an der Brustseite unterhalb der Schlackenrinnen ist keine Umfassungsplatte angebracht. Die 8 Säulen unterfangen den Tragring für das Ofengemäuer. Für die Mauerung des Kernschachtes sowohl, als für die der übrigen aus feuerfestem Material herzustellenden Ofentheile wurden aus Dillner Agalmatolith hergestellte Ziegel, für die Rauhmauerung gewöhnliche festgebrannte Mauerziegel verwendet. Zur Ableitung der Feuchtigkeit dienen kleine Kanäle. Der Abzug der Gase erfolgt mittels 13 radialer Oeffnungen von 2 Centim. × 2 Centim. innerem Querschnitt in einen ringförmigen Kanal *e* von 27 Centim. Breite, 115 Centim. Höhe durch den Hauptabzugkanal *n* von 84 Centim. Breite und 40 Centim. Höhe. Die Gicht ist offen und erfolgt die Beschickung durch Hände mittels eigener Gefässe. Bei dem im Betriebe

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. *89, 104 u. 129.
Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1880 p. 609.

stehenden Ofen hat man den über den Gichtboden hervorragenden Theil der Ofenmauerung ganz zweckmässig mit einem gusseisernen Cylinder versehen, wodurch der sonst raschen Abnutzung des Ziegelmauerwerkes wirksam begegnet wird. Die 8 Formen des Ofens sind in den 8 Segmenten des Kühlringes angebracht. Die Zuleitung des Windes erfolgt vom Hauptrohre *A* aus durch das ringförmige Rohr *B* mittels der Rohrstutzen *C* in Düsen von 33 Millim. Durchmesser und geschieht die Regulirung mittels eines Schiebers *i*. Die horizontale Bewegung der Düsen mittels Zahnstangengetriebe, sowie die verticale Verstellung vermöge der durch Schrauben beweglichen, tubusartigen Einschaltung sind in Fig. 6 angedeutet. Schlackenrinnen, Lechabstiche, Bleiabstiche, Schlackentiegel und Schlackenwagen sind in den diesem Ofensystem eigenthümlichen, allgemein gebräuchlichen Formen ausgeführt.

Die Verarbeitung der angelieferten Gold, Silber, Blei und Kupfer führenden Geschicke erfolgt im Pilz-Ofen in zwei von einander getrennten Gängen, dem Erz- und dem Schlackenschmelzen. Zur Erläuterung dieser Arbeiten dienen folgende abgerundete Angaben aus dem Betrieb des J. 1879: Zu dem Erzschmelzen gelangen — mit Ausnahme von geringen Mengen beim Schlackenschmelzen verarbeiteter, kupferreicher Erze — die gesammten, theils im Fortschaufler verrösteten, theils roh zur Verarbeitung gelangenden Erzgefälle. Im J. 1879 wurden hierbei in 159 24stündigen Schmelzerschichten über einer Zustellung verarbeitet 8795 Tonnen Gesammtbeschickung, mit einem durchschnittlichen Gehalte von 0,0953 Proc. in Göldisch-Silber, 0,0209 Proc. in Gold, 11,6 Proc. in Blei und 0,16 Proc. in Kupfer. In der Gesammtmenge waren enthalten:

Geröstetes Erz	53,5 Proc.
Rohes Erz	3,5
Lech, Krätz, Flugstaub	7,5
Bleiische Vorschläge	7,0
Eisen haltige Zuschläge: als Diosgyörer Eisenerz, Schmöllnitzer Kiesabbrände:	10,5
Schlacken eigener Arbeit	18,0

und entfallen auf 100 Kilogrm. Erz:

Zugeschlagene Hüttenprodukte	25,4
Eisen haltige Zuschläge	18,4
Schlacken	31,6

Ausgebracht wurden, ausschliesslich der zurück verarbeiteten Schlacken, 3598,5 Tonnen und zwar:

Reichblei	19 Proc.
Sonstige Zwischenprodukte	21
Schlacken	60

Das Reichblei vom Erzschmelzen hatte:

Göldisch-Silbergehalt	0,8373 Proc.
Goldgehalt	0,0320

	Sonstige Zwischenprodukte	Schlacken
Göldisch-Silbergehalt .	0,0140 bis 0,0693 Proc.	0,0107 Proc.
Goldgehalt	0,0128	0,0068
Bleigehalt	14 bis 56	2
Kupfergehalt	1,1	

Der Brennmaterialverbrauch betrug:

Für 10 Tonnen Erz und Schliech . . 11,3 Proc. Koks
„ 10 „ Gesammtbeschickung . 6,39 „ „

Aufgebracht wurden in 24 Stunden 15,642 Kilogrm. Erz u Schliech, 19,439 Kilogrm. Gesammtbeschickung. Der Windverbrau betrug in der Minute bei einer Pressung von 26 Millim. Quecksilber 8 Formen mit 33 Millim. Düsenöffnung 26,32 Kubikm. Das E schmelzen schloss ab mit einem Zugang von 9,70 Proc. Gold, 125, Proc. Kupfer und mit einem Abgange von 1,44 Proc. Silber und 9, Proc. Blei. Bei dem Schlackenschmelzen wurden in 160 24stündig Schmelzschichten 7960 Tonnen an Gesammtbeschickung aufgebrac Die Beschickung bestand aus:

2,7 Proc. an Kupfer reicheren Erzen mit 0,0369 bis 0,101 Proc. Göldis Silber, 0,0186 bis 0,0268 Proc. Gold, bis 25 Proc. Blei u 3,4 bis 7,7 Proc. Kupfer,
15,0 Proc. Hüttenprodukten (Leche, Treibprodukte, Krätze u. dergl.) 0,0328 bis 0,2632 Proc. Göldisch-Silber, 0,0013 bis 0,0328 Pr Gold, 16 bis 85 Proc. Blei.
82,3 Proc. Schlacken vom Erz- und Schlackenschmelzen mit 0,0018 Pr Göldisch-Silber, 0,0104 Proc. Gold, 1 Proc. Blei.

Erzeugt wurden:

515 Tonnen Reichblei mit 0,3560 Proc. Göldisch-Silber, 0,0056 Proc. Go
490 Tonnen sonstiger Zwischenprodukte mit 0,0094 bis 0,1271 Pr Göldisch-Silber, 0,0006 bis 0,0215 Proc. Gold, 18 bis 57 Pr Blei und 2 bis 23 Proc. Kupfer.

Als Brennmaterial verwendet man Karwiner Koks und erfordert 10 Tonnen Gesammtbeschickung 7,33 Proc. derselben. In 24 Stund wurden 49,8 Tonnen durchgesetzt bei einem Windverbrauche v 20,32 Kubikm., von 16 Millim. Pressung. Das Schlackenschmelz schloss mit einem Zugange von 10,44 Proc. in Gold, 16,75 Proc. Silber, 2,89 Proc. in Blei und mit einem Abgange von 2,92 Proc. Kupfer ab.

Die Kühlung der Pilz'schen Bleierzhochöfen ist v W. Ohl[1]) untersucht. Der Freiberger Pilz'sche Ofen hat bei ei Höhe von 8 Meter einen lichten Durchmesser in den Formen v 1,5 Meter. Der Kühlring besteht aus acht gleichen Theilen v 50 Centim. Höhe und 13 Centim. Weite, deren jeder seinen Wassere und Auslauf hat. Bei der Erzarbeit gebrauchen die acht Kühlstüc in der Minute etwa 90 Liter Wasser, welches auf etwa 60° erwärmt a fliesst. Die Gicht ist offen und das Setzen geschieht in der Weise, d

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 204.

die Koks in die Mitte und die Beschickung um denselben herum gelaufen werden. Die Schmelzbeschickung für gerösteten Glanz mit etwa 60 Proc. Blei besteht ungefähr aus:

100 gerösteter Glanz,
100 Schlacken von derselben Arbeit,
17 gerösteter Stuffkies,
18 Koks,

und beträgt das Durchsetzquantum in 24 Stunden etwa 27,500 Kilogrm. geröstetes Erz. Dass bei diesem raschen Schmelzen und den geringen eisenhaltigen Zuschlägen ohne Kalksteinzuschlag keine absetzbare Schlacke fallen kann, ist selbstverständlich. Der Bleigehalt der Erzschlacken beträgt 5 bis 6 Proc. und der Silbergehalt etwa 2 Gramm für 100 Kilogrm.

Auf der Braubacher Blei- und Silberhütte gelangen zur Verhüttung durch die Röstreductionsarbeit gut aufbereitete Bleiglanze mit 60 bis 70 Proc. Blei und 60 bis 70 Gramm Silber für 100 Kilogrm. Erz. Die Pilz'schen Oefen haben eine Höhe von 8 Meter und einen lichten Gestelldurchmesser von 1,2 Meter. Acht in der Peripherie gleichmässig vertheilte gusseiserne Wasserformen liefern mit einem Rüsseldurchmesser von 70 Millim. den Wind mit 16 bis 20 Millim. Quecksilberpressung. Ausser dieser Kühlung befand sich bis jetzt direkt über der Formsteinschicht ein aus vier Theilen bestehender gusseiserner 25 Centim. hoher Kühlring. Die Gicht ist geschlossen und nur das Setzen von einem vollständig fertigen Möller möglich, welcher auf der Hüttensohle vorgelaufen und in Hunden durch einen Wasseraufzug auf die Gicht gefördert wird. Da in der Hauptsache nur reine Bleierzarbeit getrieben wird, so liegt die Nothwendigkeit vor, auf absetzbare Schlacke zu schmelzen, was durch verhältnissmässig billigen Bezug von Kalkstein und Eisenschlacken (Puddelschlacken) erleichtert wird. Die Schmelzbeschickung besteht in der Hauptsache aus:

100 geröstetem Bleiglanz,
25 Kalkstein,
27 Eisenschlacke,
84 Schlacken von derselben Arbeit,
22 Koks.

Das Durchsetzquantum beträgt in 24 Stunden 16,500 bis 18,000 Kilogrm. geröstetes Erz und die Schlackengehalte betragen 0,3 bis 0,6 Proc. Blei und 0,6 bis 1 Grm. Silber für 100 Kilogrm. (Probe im eisernen Tiegel). Die schon sechs Wochen nach erfolgtem Anblasen eines mit dem besten feuerfesten Material zugestellten Ofens beginnenden unliebsamen Reparaturen in der Formschicht und die in Folge dessen 6 Monate nicht überdauernden Campagnen bestimmten Verf., die in Freiberg mit so viel Glück versuchten Kühlstücke aus Kesselblech auch bei den Braubacher Pilz'schen Oefen anzuwenden. Es zeigte sich aber, dass diese Kühlung für die vorliegenden Verhältnisse (reiche Glanze, Kalkstein und Eisenschlacken) durchaus nicht am Platze waren. Das

Spuren des in kleinen Stücken in dem Fortschaufelungsröstofen gerösteten Bleisteins erfolgt hier im Schachtofen unter Zusatz von Quarz, wobei Werkblei fällt und ein von 5 bis 6 auf 24 bis 30 Proc. Kupfer angereicherter Spurstein. Bei dieser Arbeit wird das feuerfeste Ofengemäuer bedeutend angegriffen und muss durch sehr häufiges Ausbessern mit Mühe in einem brauchbaren Zustande gehalten werden. Diese Spurarbeit wird meist in einem vierförmigen Rundofen von 8 Meter Höhe und 1,0 Meter Durchmesser in dem Formenniveau getrieben und stellte Verf. einen solchen kleinen Ofen mit vier Kühlstücken aus Kesselblech zu, welche mit einem Abstande von 8 Centim. eingemauert wurden. Die leichtflüssige Spurschlacke naste fast nicht und der Process verlief ganz nach Wunsch, so dass der Ofen fast vier Monate, ohne im Gestell reparaturbedürftig zu werden, im Betriebe gehalten werden konnte und noch länger hätte blasen können, wenn sein Ausblasen nicht aus anderen Gründen sich nothwendig gemacht hätte. Bei diesem Processe hatten somit die Kühlstücke ihre volle Schuldigkeit gethan; der Koksverbrauch betrug bei Anwendung der Kühlstücke 10,20, vorher nur 9,52 Proc.

Verf. ging nun von der Annahme aus, dass die Kühlstücke, wenn sie als geschlossener Ring auch direkt über der Formschicht ihren Platz angewiesen erhielten, doch die aus feuerfesten Steinen mit eingelegten Wasserformen hergestellte Formschicht sehr schützen würden und zwar aus dem Grunde, weil die über dem Formenniveau beginnende Schmelzung dann nicht von oben nach unten zerstörend auf das Mauerwerk fortschreiten könne, sondern an den verticalen Wänden der Kühlstücke direkt niederzugehen gezwungen sein werde. Dass in der ersten Zeit die Formsteine zum Theil trotzdem abschmelzen würden, war vorauszusehen. In diesem Sinne stellte man einen Ofen zu und übergab ihn der Erzarbeit. Nachdem der Ofen einige Wochen im Betriebe gewesen, konnte man wahrnehmen, dass zwar die Formsteine wesentlich an Dicke eingebüsst hatten, jedoch auch bei weiterer Beobachtung merken, dass diese reducirte Dicke nunmehr constant zu bleiben scheine. In dieser Weise verlief die Campagne vier Monate, ohne dass Flickereien im Gestell nothwendig geworden wären. Diese Zustellung wird vorläufig beibehalten, wenn sie auch nicht gestattet, die Wasserformen abzuwerfen, was jedenfalls erwünscht wäre. Weitere Versuche zeigten, dass die theuren Kühlstücke aus Kesselblech vollständig entbehrlich und durch billige gusseiserne ersetzbar sind. Für einen Pilz'schen Ofen mit 1,2 Meter Durchmesser in der Formhöhe kostete im August 1880 ein 1095 Kilogrm. wiegender, aus acht Kühlstücken bestehender schmiedeeiserner Kühlring 730 Mark in Braubach, während ein aus Gusseisen hergestellter gleich hoher und gleich weiter Ring mit 12 Millim. Wandstärke 1130 Kilogrm. wiegt und nur 177 Mark kostet. Verf. behauptet, dass die Haltbarkeit der gusseisernen Kühlstücke grösser ist, als die derjenigen aus Schmiedeeisen.

Zur Untersuchung Blei haltiger Schlacken und

Silicate, welche beim Schmelzen mit Alkalicarbonat Platintiegel angreifen, schmilzt man nach M. W. Iles[1]) etwa 50 Grm. reines Kali in einem Silbertiegel, trägt dann 1 Grm. des feingepulverten Silicates ein, erhitzt noch etwa 30 Minuten, lässt erkalten und behandelt die Schmelze wie gewöhnlich mit Wasser.

Zur Bestimmung des Schwefels im Werkblei erwärmt F. Wunderlich[2]) 20 bis 30 Grm. in möglichst kleine Schnitzel zerkleinerten Werkbleies mit einem starken Ueberschuss von concentrirter Salzsäure, führt den entwickelten Schwefelwasserstoff mit Hilfe eines Luftstromes in mit Bromwasser gefüllte Vorlagen und fällt die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Um bei der Analyse von Hartblei wägbare Mengen der nur in geringer Menge vorhandenen Metalle zu erhalten, werden nach H. Dietrich[3]) 100 Grm. des zerkleinerten Bleies in verdünnter Salpetersäure vorsichtig gelöst; die erhaltene milchige Flüssigkeit dampft man, ohne zu filtriren, in einer Porzellanschale wiederholt nach Zusatz von Salpetersäure bis zur Trockne ein, behandelt den Rückstand öfter mit heissem, schwach salpetersaurem Wasser, wobei sämmtliches Zinn und Arsen, letzteres als Zinnarsenat, neben Bleiantimoniat und Antimonsäure ungelöst bleibt, wogegen Blei, Kupfer, Silber, Wismuth und der Rest des Antimons neben Nickel (Kobalt), Eisen und Zink in Lösung gehen. Die noch warme klare Lösung versetzt man mit etwa 26 Kubikcentim. concentrirter reiner Schwefelsäure, welche vor dem Zusatz mit Wasser verdünnt wurde. Nach dem Erkalten giesst man die vollkommen klare Lösung in eine Porzellanschale ab, übergiesst das gefällte Bleisulfat im Becherglase öfters mit Schwefelsäure haltigem, heissem Wasser und filtrirt schliesslich ab. Das Waschwasser wird in obiger Porzellanschale mit der Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und auf dem Sandbade der grösste Theil der überschüssigen Schwefelsäure verraucht. Nach dem Erkalten verdünnt man vorsichtig mit Wasser und kocht nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure kurze Zeit, lässt erkalten, fügt Alkohol zu und filtrirt nach längerem Stehen von dem abgeschiedenen Bleisulfat und den Spuren Chlorsilber ab. Aus dem Filtrat verdunstet man den Alkohol, verdünnt mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei die Schwefelmetalle der fünften und sechsten Gruppe gefällt werden, Nickel, Eisen, Zink in Lösung bleiben; letztere werden in bekannter Weise bestimmt. Die getrockneten Schwefelmetalle werden mit Natriumcarbonat und Schwefel geschmolzen, die Schmelze wird mit heissem Wasser ausgelaugt, Schwefelkupfer (Schwefelwismuth) bleibt im Rückstande, Schwefelantimon mit wenig Schwefelarsen geht in Lösung. Man verdünnt dieselbe mit Wasser und lässt sie zur Abscheidung der geringen mitgelösten Kupfermenge, welche der obigen Hauptmenge beigefügt wird, längere Zeit

1) Chemic. News 43.
2) Mittheil. des Ver. Maja 1880 p. 125.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1880 p. 489.

stehen. Da das Hartblei in der Regel nur Spuren von Wismuth enthält, wird obiger Schmelzrückstand trocken vom Filter abgerieben, nach Zusatz der Filterasche in schwacher Salpetersäure aufgelöst und mit Schwefelsäure eingedampft. Man filtrirt etwa noch abgesetztes Bleisulfat ab und fällt in der mit Natriumcarbonat fast neutralisirten Lösung das Kupfer mittels Aetznatronlösung kochend als Oxyd. Den bei Lösung des Bleies erhaltenen ursprünglichen Rückstand schmilzt man im Porzellantiegel mit dem 4fachen Gewichte eines Gemenges von gleichen Theilen kohlensaurem Natrium und Schwefel. Die geschmolzene Masse wird mit heissem Wasser ausgelaugt, wobei Antimon, Zinn und Arsen als Sulfosalze in Lösung gehen; Schwefelblei mit Spuren von Schwefelwismuth bleibt zurück. Die Lösung vereinigt man mit der ersten Schwefelnatriumlösung, so dass man nun sämmtliches Antimon, Zinn und Arsen von 100 Grm. des Hartbleies in dieser Flüssigkeit hat. Je nach der Menge der beiden letzteren Metalle kann die Lösung, bevor zur Trennung der einzelnen Metalle geschritten wird, getheilt werden, um bei dem hohen Antimongehalt nicht mit zu grossen Niederschlagsmengen arbeiten zu müssen. Einen Theil der Lösung übersättigt man vorsichtig mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, vertreibt aus der erwärmten Flüssigkeit allen Schwefelwasserstoff, indem man einen stärkeren Kohlensäurestrom hindurchleitet, sammelt die abgeschiedenen Schwefelmetalle auf ein gewogenes Filter, zieht den überschüssigen Schwefel mit Schwefelkohlenstoff aus und wiegt die Schwefelmetalle nach dem Trocken bei 100°, löst sie dann möglichst vom Filter ab und wiegt dieses zurück. Dieser gewogene Antheil der Schwefelmetalle wird zur Trennung des Antimons vom Zinn und Arsen in einem Porzellantiegel vorsichtig mit Salpetersäure befeuchtet, dann nach Zusatz von starker Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) öfters bis zur Trockne eingedampft, schliesslich zur Entfernung der Schwefelsäure fast bis zum Glühen erhitzt. Die gebildeten Oxyde werden mit Natronlauge vollständig in einen Silbertiegel gespült und eingetrocknet, mit der 8 bis 10fachen Menge festem Natron gemischt und längere Zeit bei Rothglühhitze im Flusse erhalten. Die erkaltete Masse behandelt man viel mit heissem Wasser, bis der Rückstand fein pulverig erscheint, und setzt im Becherglase $^1/_3$ Vol. Alkohol von 0,83 spec. Gew. zu. Nun lässt man die Flüssigkeit unter öfterem Umrühren längere Zeit stehen, filtrirt nach dem Absetzen das ungelöst bleibende antimonsaure Natrium von dem in Lösung befindlichen arsensauren und zinnsauren Natrium ab und wäscht mit immer stärkerem Weingeist, zum Schlusse mit einem Gemenge von 3 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser, vollständig aus. Zur Bestimmung des Antimons löst man das antimonsaure Natrium auf dem Filter in einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure, fällt das Antimon in der verdünnten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und bestimmt es als Schwefelantimon. Die alkalische Auflösung des zinnsauren und arsensauren Natriums wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und in die bis auf 70° erwärmte, von ausgeschiedenem arsen-

saurem Zinn trübe Flüssigkeit durch längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag von Schwefelarsen, Schwefelzinn und Schwefel wird auf einem gewogenen Filter gesammelt bei 100° getrocknet, gewogen und dann in einem Strome von trocknem Schwefelwasserstoff erhitzt. Schwefelzinn bleibt zurück und wird nach dem Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen als Zinnoxyd gewogen. Das mit dem Schwefelwasserstoff entweichende Schwefelarsen wird in Ammoniakflüssigkeit aufgefangen, mit Salzsäure gefällt, durch chlorsaures Kalium oxydirt und die Arsensäure mit Magnesiamischung gefällt. Zur Silberbestimmung werden 50 Grm. des Hartbleies nach Zusatz von silberfreiem Weichblei auf der Kapelle in der Muffel abgetrieben und das Silberkorn gewogen.

Die nach vorstehender Methode ausgeführte Analyse des in der k. k. Hütte zu Przibram im J. 1880 erzeugten Hartbleies ergab nachstehende Zusammensetzung:

Antimon	18,082
Arsen	0,124
Zinn	0,393
Silber	0,006
Kupfer	0,159
Nickel	0,013
Eisen	0,019
Zink	0,009
Schwefel und Wismuth	Spuren
Blei (Rest)	81,195
	100,000

Die Analysen des Przibramer Weichbleies diesjähriger Erzeugung lassen dasselbe als eine der reinsten Bleisorten erkennen, welche in den Handel gebracht werden [1]). Die Analysen ergaben:

Blei	99,9886
Silber	0,0010
Kupfer	0,0021
Wismuth	0,0025
Antimon	0,0010
Eisen	0,0086
Zink	0,0013
Kobalt und Nickel	Spur
	100,0000

Bleianalysen: I. Flammenofenblei von der Gewerkschaft Littai in Krain, II. Blei, gewonnen nach der ersten Entsilberung, von der k. ungarischen Berg-Direction in Nagybánya, untersucht von E. Priwoznik [2]).

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 568.

2) Im Laboratorium des k. k. Generalprobiramtes in Wien; vom Verf. eingeschickt.

dabei nicht bedacht, dass diese beiden Körper nicht neben einander bestehen können, wie oben gezeigt wurde.

Kupferchlorid und Schwefelarsen geben rasch Schwefelkupfer und Arsenchlorür: $As_2S_3 + 3\,CuCl_2 = 3\,CuS + 2\,AsCl_3$ oder $AsS_3 + 3\,CuCl = 3\,CuS + AsCl_3$. Dagegen enthält der bei der Einwirkung von Kupferchlorid auf Schwefelantimon (Sb_2S_3 oder SbS_3) gebildete grüngraue Absatz neben Schwefel und Kupfer viel Antimon, sowie Chlor und Sauerstoff in Folge der Zersetzung des Antimonchlorides durch Wasser und Bildung von Oxychlorid. Dabei bleibt aber ein grosser Theil Antimon in der Flüssigkeit, welche Schwefelsäure enthält. Da die Analyse das abgeschiedene Kupfer und Chlor in dem Verhältniss wie im Chlorür ergiebt, so darf man glauben, dass der Rest des Chlores oxydirend auf einen Theil Schwefel gewirkt habe. Kupferchlorür und Schwefelantimon verhalten sich ähnlich; nur scheint das Kupfer ganz oder grossentheils metallisch in der Abscheidung vorhanden zu sein, welche gleichfalls Antimonoxychlorid enthält, während sich aus dem kupferreichen Filtrat beim Stehen Antimonsäure absetzt. Beide Arten Rothgültigerz werden durch Kupferchlorid zersetzt; in der abgeschiedenen Masse, welche beim Arsenerze schwarz, beim Antimonerze grau aussieht, findet sich das Silber, der Schwefel und das Antimon, Arsen nur zur Hälfte. Das Silber ist bei lichtem Rothgülden nur zum Theil, bei dunkelm ganz als Chlorsilber vorhanden; der Rest des Niederschlages besteht aus Schwefelkupfer und freiem Schwefel. Wenn auch hierbei schwer zu entscheiden war, ob die Zersetzung der natürlichen Siberverbindung vollständig erfolgte, so zeigen diese Versuche doch, dass beide Rothgültigerze durch Kupferchlorid lebhaft angegriffen werden und dass Chlorsilber gebildet wird. Auch die Einwirkung des Kupferchlorides im Gemisch mit Chlornatrium war Gegenstand besonderer Versuche, welche zeigten, dass die Produkte bei beiden Arten Rothgültigerz das Silber zum Theil als Chlorid, zum Theil als Sulfuret enthalten. Schwerlich ist aber das letztere in allen diesen Fällen als solches vorhanden, weil es sonst vom Kupferchlorid doch hätte in Chlorsilber verwandelt werden müssen. Kupferchlorür, in Chlornatrium gelöst, wirkt in der Siedhitze auf dunkles Rothgültigerz, wobei dieses in ein schwarzes Produkt verwandelt wird, welches den grössten Theil des Silbers (der Rest ist als Chlorid durch das Chlornatrium gelöst), den ganzen Antimon- und Schwefelgehalt enthält, sowie ausserdem Kupfer und Chlor. Die Analyse ergiebt 1 At. Kupfer gegen 3 At. Silber und das Chlor reicht hin für $^1/_3$ des Silbers, während der Schwefel an Kupfer, Antimon und an $^1/_3$ des Silbers gebunden ist, mithin $^1/_3$ von diesem metallisch vorhanden sein muss, falls man nicht die Bildung von Cu_2S annimmt. Die Resultate entsprachen der Annahme, dass $2\,Ag_3SbS_3$ auf Cu_2Cl_2 wirken. Vergleicht man dieses Verhalten mit dem des Kupferchlorürs gegen reines Schwefelsilber und reines Schwefelantimon, so treten die Abweichungen hervor, welche vorläufig nicht gestatten, an eine entsprechende Wirkung des Kupferchlorürs zu denken. Bei An-

wendung von lichtem Rothgültigerz enthält das graue Umsetzungsprodukt alles Silber und allen Schwefel, $^2/_3$ des Arsens, viel Kupfer und etwas Chlor; Kupferchlorid und Arsenchlorür bleiben in Lösung. Aus dem Verhalten von Kupferchlorid zu Silber, welches zur Bildung von Chlorsilber und Kupferchlorür führt, folgt, dass letztere nicht auf einander wirken. Bei Gegenwart von Ammoniak geht die Reaction jedoch rückwärts, es scheidet sich metallisches Silber ab und es entsteht Kupferchlorid. Es wurde hierbei zugleich nachgewiesen, dass die Annahme von Malaguti und Durocher, es bilde sich zuerst das Subchlorür Ag_2Cl, nicht begründet ist. Erhitzt man eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber mit Kupfersulfuret, CuS, so entsteht eine blaue Lösung; dabei wird die Hälfte des Chlorsilbers in Schwefelsilber verwandelt; der schwarze Absatz, welcher kein Kupfer enthält, besteht aus Schwefelsilber und $^1/_4$ des unzersetzten Chlorsilbers, während $^3/_4$ in der blauen Lösung des Kupferchlorids bleiben. Es haben 4 AgCl auf CuS so eingewirkt, dass AgCl und $2\,Ag_2S$ ungelöst, 3 AgCl und $2\,CuCl_2$ gelöst bleiben. Behandelt man 1 Mol. Dikupfersulfuret mit 2 Mol. in Ammoniak gelöstem Chlorsilber, so setzt sich aus der blauen Flüssigkeit ein Gemenge von Silber und Kupfersulfuret ab: $2\,AgCl + Cu_2S = 2\,Ag + CuS + CuCl_2$ oder $AgCl + Cu_2S = Ag + CuS + CuCl$. Verdoppelt man die Menge des Chlorsilbers, so ist die Abscheidung fast frei von Kupfer: $4\,AgCl + Cu_2S = 2\,Ag + Ag_2S + 2\,CuCl_2$ oder $2\,AgCl + Cu_2S = Ag + AgS + 2\,CuCl$. Die Wirkung des Quecksilbers auf festes Chlorsilber erfolgt, wie bereits Karsten beobachtete, sehr langsam, bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer wird es in Chlorür verwandelt. Schwefelsilber wird durch Kochen mit Wasser und Quecksilber nur träge zersetzt; in einem Versuche betrug die zersetzte Menge nur 12 Proc. Gewiss ist die Wirkung beim Zusammenreiben eine weit bessere. Dasselbe erfolgt, wenn man ausserdem Eisen hinzusetzt; nach halbstündigem Kochen fanden sich 95,2 Proc. des Schwefelsilbers zerlegt. Auch in diesem Falle befördert das Zusammenreiben der Stoffe den Vorgang, welcher dem sogenannten „Washoeprocess" in Amerika zu Grunde liegt. Rothgültigerz wird unter gleichen Umständen von Quecksilber allein wenig angegriffen; bei Zusatz von Zink ist die Wirkung stärker, jedoch nie vollständig. Aber auch hier dürfte der Erfolg beim Zusammenreiben ein günstigerer sein. Schwefelsilber, welches von verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen wird, giebt auf Zusatz von Zink und Eisen eine lebhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoff, während metallisches Silber sich abscheidet. Setzt man noch Quecksilber hinzu, so erhält man Silberamalgam. Auch Rothgültigerz entwickelt mit der Säure auf Zusatz von Zink Schwefelwasserstoff, wird aber nur wenig angegriffen.

Es ergiebt sich daraus folgendes Verhalten des Schwefelsilbers und des Rothgültigerzes bezüglich der Form, in welcher das Silber abgeschieden wird:

	Kupferchlorid	Kupferchlorür	Zink (Eisen)
Schwefelsilber . . .	Chlorsilber	Chlorsilber	Silber
Lichtes Rothgültig . .	Chlorsilber Schwefelsilber	Silber Chlorsilber	Silber (wenig)
Dunkles Rothgültig .	Chlorsilber	Chlorsilber Schwefelsilber	

Ferner wird Chlorsilber zu Silber reducirt durch Zink, Eisen oder Quecksilber; umgekehrt wird Silber in Chlorsilber verwandelt durch Kupferchlorid.

Die amerikanische Amalgamation der Silbererze war ursprünglich, in der von Bartolomé de Medina begründeten Form, der überall befolgte Process, welcher, weil die Hauptoperationen auf dem Hüttenplatz oder Hof (patio) sich vollziehen, der Patioprocess heisst. Schon längst weiss man, dass durch ihn gewisse Erze nicht hinreichend zu Gute gemacht werden können. Es sind diess die natürlichen Sulfosalze des Silbers, welche ja nirgends rein, sondern mit den Sulfureten des Eisens, Zinkes, Bleies u. s. w. zusammen vorkommen. Deshalb hat man besonders in neuerer Zeit Abänderungen versucht, wobei aber selbstverständlich solche, welche Röst- und Schmelzarbeiten im Gefolge haben und die nur an sehr vereinzelten Orten ausführbar sind, nicht in Betracht kommen. Unter diesen Aenderungen des alten Processes sind als besonders wichtig hervorzuheben der Kröncke-process in Chile und der in den Weststaaten Nordamerikas im grossen Maassstabe betriebene Washoeprocess. Im Patioprocess kommt das Erz mit Magistral, d. h. Kupferchlorid, Chlornatrium und Quecksilber in Berührung. Nach Karsten erfolgt die Bildung des Chlorsilbers mit Hilfe des Kupferchlorides, sodann die lösende Wirkung des Chlornatriums auf Chlorsilber und in Folge dessen die leichtere Zersetzung des letzteren durch Quecksilber. Karsten hält die Zerlegung der Schwefelsilberverbindungen durch das Kupferchlorid für eine sehr unvollständige. — Boussingault schreibt die Hauptwirkung dem Kupferchlorür zu und bezeichnet als Ursache für die Bildung desselben die Wirkung des Quecksilbers und die des Schwefelsilbers auf Kupferchlorid. Die erste Angabe ist richtig, in so fern beim Einführen des Quecksilbers Kupferchlorid noch vorhanden ist; die zweite ist unrichtig, da der Process einfach nach der Gleichung $Ag_2S + CuCl_2 = 2\,AgCl + CuS$ oder $AgS + CuCl = AgCl + CuS$ erfolgt. Karsten hat aber schon bemerkt, dass das Silber, welches der Process schliesslich als Amalgam liefert, vorher nicht gänzlich Chlorsilber gewesen sein könne, dass anscheinend ein Theil des Schwefelsilbers durch das Quecksilber zerlegt werde und dass es daher gerathen sei, Eisen zuzusetzen und das Quecksilber später zuzufügen. Rammelsberg's Versuche beweisen die Richtigkeit dieser Ansicht, ja dass der Washoeprocess nur Eisen und Quecksilber als wirksame Reagentien hat. Die Ansicht von Boussingault, dass die Wirkung des Kupferchlorürs in erster Linie ·e, ist schon deshalb nicht statthaft, weil eine Lösung von Kupfer·ür in Chlornatrium bei Berührung mit Luft äusserst rasch basisches

Kupferchlorid absetzt, so dass seine Existenz nur eine sehr beschränkte sein kann. Rammelsberg zeigt, dass Schwefelsilber und die Verbindungen desselben mit Schwefelarsen und Schwefelantimon von beiden Chloriden des Kupfers vollkommen zersetzt werden und zwar derart, dass bei Gegenwart von Quecksilber der volle Silbergehalt schliesslich im Amalgam sich finden muss. Die Bedingungen aber, unter welchen diese Reactionen bei Versuchen im Kleinen erfolgen, sind andere als die, unter welchen der Process im Grossen verläuft. Bei jenen wurde die Einwirkung durch Wärme, selbst Siedehitze, befördert. Dafür ist die äusserst feine mechanische Vertheilung der Erze im Grossen kein genügendes Aequivalent; vor allem aber ist die Anwesenheit fremder Erze und des Gesteins, d. h. Quarz, Kalk oder Thon, ein Hinderniss für die vollständige Zersetzung bei der Arbeit im Grossen. Auch jetzt, wo analytische Versuche das Verhalten jedes einzelnen der in Frage kommenden Körper dargelegt haben, bleibt Karsten's Theorie die einzige wissenschaftlich annehmbare. Jene Versuche widerlegen manche irrige Annahme, welche seit Karsten aufgetaucht ist; es sei in dieser Beziehung nur eines Aufsatzes von Vicente Fernandez gedacht: La teoria del beneficio de patio por amalgamacion in El Repertorie, Guanajuato 1876, sowie der Abhandlungen von Bowring und von Grützner.

Der Krönckeprocess, welcher im nördlichen Chile in neuerer Zeit eingeführt ist, besteht in einer Fässeramalgamation, bei welcher Kupferchlorür, Zink und Quecksilber die wirksamen Bestandtheile sind. Hier ist die Luft fast ausgeschlossen und die Amalgambildung erfolgt binnen wenigen Stunden. Obige Versuche lassen es als zweifellos erscheinen, dass dadurch eine vollständige Zersetzung der geschwefelten Erze erzielt wird. Die Erfolge des Processes werden in der That als sehr günstig geschildert. Ausserordentlich verbreitet ist in Nevada, Californien u. s. w. jene Art der amerikanischen Amalgamation, welche man den Washoeprocess nennt und wodurch sehr grosse Mengen Silber erzeugt werden. In seiner einfachsten Form eine Kessel- oder Pfannenamalgamation, lässt er den feinen Erzbrei, unterstützt durch Wärme, zwischen eisernen Platten mit Quecksilber anhaltend zusammenreiben. Wenn die Behauptung wahr ist, dass ein Zusatz von Kochsalz oder von diesem und von Kupfervitriol, wie dies auf einzelnen Werken der Fall ist, kein höheres Silberausbringen zur Folge hat, so muss die Zersetzung des Schwefelsilbers durch Eisen und Quecksilber als die wesentliche Grundlage des Processes angesehen werden.

Die Anwendung des Magistrals bei der amerikanischen Haufenamalgamation bespricht Raimondi[1]). Im Allgemeinen wird der Magistral durch Calciniren der Kupferkiese bei Luftzutritt hergestellt. Ein solches pulveriges bleigraues Erz enthielt:

---

1) Annal. de constr. civ. i de minas del Peru; Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 302.

Wasser	10,00	Löslich in Wasser
Schwefelsaures Kupfer	13,62	
Eisenoxyd	4,20	Unlöslich in Wasser
Basisches Kupfersulfat	7,27	
Sulfide von Eisen, Kupfer, Blei	44,93	
Quarz	19,00	
	99,02	

Der durch Rösten hergestellte Magistral bildet ein röthliches, wie Eisenoxyd aussehendes, sehr hygroskopisches Pulver:

Wasser	14,84	Löslich in Wasser
Schwefelsaures Kupfer	12,91	
Schwefelsaures Eisen	0,50	
Chlornatrium	4,07	
Schwefelsaures Natrium	4,68	
Schwefelsaures Blei	10,00	Unlöslich in Wasser
Basisches Kupfersulfat	0,65	
Eisenoxyd	23,20	
Unlösliches	28,82	
	99,67	

Da aber das Chlornatrium erst während der Fabrikation des Magistrals dem Kupfererze zugesetzt wird, so muss das Kupfer theilweise in Kupferchlorid übergeführt werden, so dass sich für den in Wasser löslichen Theil folgende Zusammensetzung ergeben würde:

Wasser	14,84
Kupferchlorid	4,67
Schwefelsaures Kupfer	7,40
Schwefelsaures Eisen	0,50
Schwefelsaures Natrium	9,59
	37,00 Proc.

Das rohe Erz enthält daher fast doppelt so viel löslichen Kupfervitriol als der fertige Magistral. Dieses Ergebniss ist nach Raimondi die natürliche Folge des Kochsalzzusatzes bei der Herstellung des Magistrals, ein Zusatz, welcher, nur um alten Traditionen zu genügen, unüberlegter Weise zugegeben wird. Der Kupfervitriol ist der Werthbestandtheil des Magistrals, obwohl er erst als Kupferchlorid bei der Silbergewinnung wirkt, indem bei der Mischung des Magistrals mit den Kochsalz haltigen Silbererzen eine Doppelzersetzung zwischen Kupfersulfat und Chlornatrium erfolgt, welche zur Bildung von $CuCl_2$ und Na_2SO_4 (NaO,SO_3) führt. Verständigere Hüttenleute verwenden denn auch öfters den Kupfervitriol des Handels. Wo Eisen- und Kupferkies fehlen, dagegen reichliche Mengen von Eisenvitriol vorkommen, könnte man die Wirkung dieses Salzes auf die Oxydverbindungen des Kupfers zur Darstellung des als Magistral dienenden Kupfervitriols verwenden. Metallisches Eisen fällt bekanntlich das Kupfer aus den Lösungen seiner Salze. Das Umgekehrte geschieht bei der Berührung unlöslicher oxydischer Kupferverbindungen mit Eisensalzlösungen. Versetzt man z. B. eine Eisenvitriollösung mit Kupferoxyd, so bemerkt man bald das Eintreten einer blaugrünen Färbung der Lösung unter Abscheidung eines

röthlichen Niederschlages, nach der Formel: $Fe_2(SO_4)_3 + 3\,CuO = 3\,CuSO_4 + Fe_2O_3$ oder $Fe_2O_3,\ 3\,SO_3 + 3\,CuO = 3\,CuO,\ SO_3 + Fe_2O_3$. Ebenso verhält sich Kupfercarbonat. Eisenchlorid und Kupferoxyd geben als Magistral verwendbares Kupferchlorid: $Fe_2Cl_6 + 3\,CuO = 3\,CuCl_2 + Fe_2O_3$ oder $Fe_2Cl_3 + 3\,CuO = 3\,CuCl + Fe_2O_3$. Atacamit giebt mit Eisensulfat Kupferchlorid und schwefelsaures Kupfer, mit Eisenchlorid lediglich Kupferchlorid. Weniger gut eignet sich zu diesen Umsetzungen Eisenvitriol und schwefelsaure Thonerde. Eine wichtige Anwendung dieser Reaction könnte zur Gewinnung von Kupfer auf nassem Wege gemacht werden. Es giebt an der peruanischen Küste grosse Lager von Kupfererzen mit 10 bis 20 Proc. Kupfergehalt als: Cuprit, Malachit, Azurit, Atacamit, Brochantit und andere in verdünnten Säuren leicht lösliche Kupfererze. Diese könnten mit dem meist in der Nähe vorkommenden Eisenvitriol oder Alunit in Lösung gebracht, dann durch metallisches Eisen ausgefällt werden.

Bezüglich der Wirkung des Magistrals bei der Haufenamalgamation führt Raimondi folgende Reactionen an: Beim Mischen des Kochsalz haltigen Erzes mit dem Magistral bildet sich Kupferchlorid: $CuSO_4 + 2\,NaCl = CuCl_2 + Na_2SO_4$ oder $CuO,\ SO_3 + NaCl = CuCl + NaO,\ SO_3$. Schüttelt man diese Kupferchlorid haltige Lösung mit metallischem pulverigem Silber, so bildet sich Chlorsilber $2\,CuCl_2 + 2\,Ag = Cu_2Cl_2 + 2\,AgCl$; die gleichzeitige Gegenwart von Chlornatrium ist hierzu nicht erforderlich. Quecksilber giebt mit obiger Lösung Calomel: $2\,CuCl_2 + 2\,Hg = Cu_2Cl_2 + Hg_2Cl_2$, Schwefelsilber ausser Chlorsilber je nach den Mengenverhältnissen Kupferchlorür oder Schwefelkupfer: $Ag_2S + 2\,CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + 2\,AgCl + S$ und $Ag_2S + CuCl_2 = CuS + 2\,AgCl$. Wendet man statt des Kupferchlorides Eisenchlorid an, so erhält man unter gleichen Bedingungen alle eben angeführten Reactionen, nur dass sie langsamer und minder energisch sind; am schwächsten ist die Wechselwirkung zwischen Schwefelsilber und Eisenchlorid. Daraus folgert Raimondi, dass Kupfer- oder Eisenchloridlösungen sowohl für sich, als auch in Gegenwart von Chlornatrium im Stande sind, bei gewöhnlicher Temperatur Quecksilber, Silber, Schwefelsilber zu chloriren; die Wirkung ist am energischsten beim Quecksilber, am schwächsten beim Schwefelsilber. Ausserdem entstehen bei der Reaction auf Quecksilber und Silber Kupfer- oder Eisenchlorür, zwei mit reducirenden Eigenschaften begabte Körper.

Bei der Bildung des Silberamalgams ist zu berücksichtigen, dass fein vertheiltes Silber sofort von Quecksilber gelöst wird. Quecksilber bildet mit Chlorsilber allmälig Calomel und Silberamalgam; doch ist diese Umsetzung unbedeutend. Rascher ist die Einwirkung des Quecksilbers auf Schwefelsilber, unter Bildung von Schwefelquecksilber und Silberamalgam. Eine Lösung von Kupferchlorür in Kochsalz allein ist nicht im Stande, Chlorsilber zu reduciren. Mit gepulvertem Schwefelsilber giebt diese Kupferchlorürlösung Silber, Schwefelkupfer und

Wasser	10,00	[illegible] ıder
Schwefelsaures Kupfer	13,62	[illegible] Sel
Eisenoxyd	4,20	[illegible]
Basisches Kupfersulfat	7,27	[illegible]
Sulfide von Eisen, Kupfer, Blei	44,9[illegible]	
Quarz	19,0[illegible]	
	99.[illegible]	

Der durch Rösten hergestellte Magistral [illegible]
Eisenoxyd aussehendes, sehr hygroskopisches [illegible]
[illegible] giebt m
Wasser . . . . [illegible] der Re[illegible]
Schwefelsaures Kupfer . . . [illegible] in dem [illegible]
Schwefelsaures Eisen . . . [illegible]
Chlornatrium . . . . [illegible]ıme Reduction
Schwefelsaures Natrium . . . [illegible]der zu Chlorür r[illegible]
Schwefelsaures Blei . . . [illegible]ie Chlorirung fast
Basisches Kupfersulfat . . [illegible]
Eisenoxyd . . . . . . [illegible]rden. Die Vorgä[illegible]
Unlösliches . . . . . [illegible] verwickelter Natur.
[illegible] veränderlich sind
Da aber das Chlornatrium [illegible] die Erze gute [illegible]
Magistrals dem Kupfererze zuge[illegible] als Sulfid, als B[illegible]
weise in Kupferchlorid übergefü[illegible] enthalten, w[illegible]
Wasser löslichen Theil folgend[illegible] wenig befriedigen
Wasser . . [illegible] z. B. Fahlerz, Bo[illegible]
Kupferchlori[illegible] Metallmassen [illegible]
Schwefelsau[illegible] durch die amerik[illegible]
Schwefelsa[illegible] Chlorid, als Sulfid, als A[illegible]
Schwefels[illegible]

[illegible] wird demnach zu
Das rohe Erz enthält[illegible] und dann der Magist[illegible]
vitriol als der fertige Ma[illegible]lösung, womit die E[illegible]
die natürliche Folge [illegible] in Kupferchlorid, w[illegible]
Magistrals, ein Zusatz[illegible]überschuss vermischt
unüberlegter Weise [illegible] auf das Silber u[illegible]
bestandtheil des M[illegible]; natürliches Chlo[illegible]
Silbergewinnung [illegible] war, wird durch das K[illegible]
Kochsalz haltige [illegible] gemacht. Um die W[illegible]
sulfat und Chl[illegible]verbindungen zuzuwenden
Na_2SO_4 (*NaO*[illegible] dem Magistral zuges[illegible]
auch öfters d[illegible]weise Chlorsilber, welch[illegible]
fehlen, dage[illegible] löst. Bei der Chloriru[illegible]
man die W[illegible] aber an der Luft leicht
zur Darste[illegible] Zusatze des Quecksilbers
Metallisch[illegible] Silber unmittelbar Amalga[illegible]
Salze. I[illegible] Kupferchlorid bildet Calom[illegible]
scher K[illegible] wenig angegriffene Schwef[illegible]
eine Ei[illegible]silber mittels galvanische
treten

...sen nascirendes Silber mit dem Quecksilber

...Erzen durch Aufsteigen-
...cksilbersäule erreicht
...(... 8306) dadurch, dass er die
...säule fortsaugt, so dass diese
...phäre auf den Boden derselben
...das mit Wasser vermengte fein ge-
...es Luftdruckes durch die schwebend
...urchgetrieben wird.

...Francisco (*D. R. P. Nr. 11,294) will
...delmetallen aus ihren Erzen durch
...in flüssigem Blei unter Anwendung eines
...ichen. Zu diesem Zweck wird das Erz mittels
...nden Kettenpumpe von dem Trichter aus in einem
...auf den Boden des mit geschmolzenem Blei ge-
...ssel geführt, während gleichzeitig ein elektrischer
...Blei geleitet wird. Das sich an der Oberfläche
...ein wird entfernt, worauf man die mit dem Blei amal-
...delmetalle durch Abtreiben gewinnen kann.

...Gewinnung von edlen Metallen mittels Amal-
...tion auf mechanischem und elektrochemischem Wege empfiehlt
Designolle in Paris (*D. R. P. Nr. 11,415) einen Apparat,
...r aus einem horizontal liegenden eisernen Cylinder mit kegel-
...gen Enden besteht und eine Anzahl eiserner Kugeln von verschie-
...Grösse enthält. Durch den Trichter wird das gröblich zerkleinerte
...sowie eine schwach saure Quecksilbersalzlösung eingebracht und
...der Apparat in Drehung versetzt. Das Erz wird dann fein ge-
...len und durch die auftretende elektro-chemische Wirkung das darin
...altene Gold amalgamirt. Sobald die Amalgamation beendet ist,
...t man den Apparat nach der entgegengesetzten Richtung, so dass
...derselbe mittels der Transportschnecke selbst entleert. Der zum
...meln des Amalgams dienende Apparat besteht aus einer Anzahl
...ender kupferner oder silberner Platten, welche auf einer senkrechten,
...in einem Gehäuse drehenden Welle befestigt sind. Das Gehäuse
...d aus einer Anzahl drehbarer Thüren gebildet, von denen jede so viel
...ichteren trägt, als Platten vorhanden sind. Nachdem die Platte und
...beim Schliessen der Thüren gebildeten Trichter mittels einer Lösung
...Quecksilberchlorid und Chlornatrium amalgamirt worden sind,
...liesst man die Thüren, setzt die Welle in Umdrehung und lässt die
...dem Amalgamationsapparat kommende Flüssigkeit eintreten. Die
...ssigkeit fällt zunächst auf die oberste der Platten und fliesst, indem
...sich infolge der Centrifugalkraft in einer dünnen Schicht ausbreitet,
...r den Rand derselben hinweg in den obersten Trichter, gelangt durch
...en auf die zweite Scheibe und so fort bis zum letzten Trichter. Das
...lgamirte Edelmetall lagert sich dabei auf den Scheiben und Trichtern

ab, von wo es nach Oeffnen der Thüren mittels eines Schabers aus Kautschuk entfernt werden kann, während das unten abfliessende Wasser nur taubes Gestein und andere Unreinlichkeiten enthalten soll. — Sehr eingehend wird dieses Verfahren zur Gewinnung von Silber und Gold von M. de Nansouty[1]) besprochen.

Gold.

Das Vorkommen des Goldes im Kalksteingebirge Persiens behandelt F. Dietzsch[2]), — über das geologische Vorkommen von Gold und Platin in Russland werden ausführliche Mittheilungen gemacht im Engineering[3]), — über die Gold führenden Schichten Niederschlesiens und den Bergbau auf dieselben im 11. bis 14. Jahrhundert von G. Williger[4]), — über das Gold bei den alten Egyptern von Winer[5]) und die Gold führenden Schichten in Nordcarolina von W. B. Devereux[6]). — Die Goldgewinnung aus geschwefelten Erzen bespricht F. Dietzsch[7]). Die Golderze der wenigen europäischen Gruben, wie die der österreichischen und italienischen Alpen und die von Vöröspatak in Ungarn, haben einen Goldgehalt im Werthe von 9,5 bezieh. 29 und 43 Mark für 1000 Kilogrm. Erz, australische Erze einen solchen von 10,5 bis 25 Mark und die der wesentlichsten Minen Südamerikas einen solchen von 42 bis 96 Mark. Wegen dieses geringen Gehaltes lohnt sich die Verbleiung nur dann, wenn ein gleichzeitiger Blei-, Silber- oder Kupfergehalt den Werth der Erze erhöht. Die Amalgamation in ihren verschiedenen Abarten ist die vorherrschend angewendete, weil sie für alle Arten Erze am tauglichsten und zugleich auch die billigste ist. Als direkte Amalgamation in Mühlen, wie sie in Oesterreich und Ungarn und in einigen amerikanischen Hütten im Gebrauche steht, und als solche, wo die Pochtrübe zur Separation des Edelmetalles über amalgamirte Kupferplatten geführt wird, ist sie am wenigsten kostspielig. Dafür sind aber gewöhnlich nur Goldquarze und solche Erze geeignet, welche das Gold in Legirungen von nicht unter 22 Karat enthalten; eine niedrigere Legirung erfordert schon eine innigere Vereinigung des Erzes mit dem Quecksilber. Bei der Fässeramalgamation dürfte die Behandlung von 1 Tonne Schlieg schon an 8 Mark zu stehen kommen. Plattner's Process mittels Chlorgas ist kostspieliger als die Amalgamation, namentlich weil auch ein vollständiges Abrösten der chemischen Behandlung vorauszugehen hat. Seine Kosten dürften sich auf 25 bis 30 Mark für 1 Tonne belaufen, ja noch höher in überseeischen Ländern.

1) Génie civ. 1881 1 p. *249. Vgl. Dingl. Journ. 240 p. *206.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 13, 33 und 57.
3) Engineering 31 p. 163.
4) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 65.
5) Gorny Journal; Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 437.
6) Engin. Mining Journ. 31 p. 39.
7) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 13.

Er hat ausserdem den Nachtheil, dass kalkige Erze, wegen des grösseren Chlorverbrauches und des wechselnden Ausbringens und solche mit Goldlegirungen unter 22 Karat wegen der Umhüllung der Goldtheilchen mit Chlorsilber der Chloration bedeutende Schwierigkeiten bereiten, sie sogar vollständig unbrauchbar machen. J. H. Means hat nun dieses Verfahren dahin geändert, dass er in mit Blei ausgefütterten drehbaren Eisencylindern 1000 Kilogrm. völlig abgeröstetes Erz mit 500 Liter Wasser mischt, dann durch die eine hohle Achse Chlorgas einpresst und den Cylinder noch 30 bis 60 Minuten sich drehen lässt. Das gebildete Goldchlorid wird mit warmem Wasser ausgezogen und in bekannter Weise gefällt.

Zur Gewinnung von Silber und Gold aus Erzen, welche Schwefel, Arsen und Antimon enthalten, will Ch. de Vaureal in Paris (D. R. P. Nr. 10,716) das fein gepulverte Erz in einer Retorte auf Rothglut erhitzen und gleichzeitig Wasserstoff hindurchleiten. Schwefel soll sich dann als Schwefelwasserstoff verflüchtigen, Arsen aber sublimiren. Der Rückstand wird an der Luft erhitzt, hierauf mit 12-procentiger Schwefelsäure behandelt, welche das gebildete Kupferoxyd löst, dann mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche die Antimonoxyde aufnimmt. Beide Lösungen werden entsprechend verwerthet, der Rückstand wird mit Kalkmilch und etwas Melasse behandelt, um das Chlorsilber zu reduciren, und dann der Amalgamation unterworfen, oder mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, oder aber mit Bleiglätte und Kohle geschmolzen. — T. Egleston[1]) bespricht die Gewinnung des Goldes in Californien (vgl. J. 1880, S. 124). — Ch. S. Rostaing di Rostagni behauptet, es kämen oft Quarzgesteine, Eisenerze u. s. w. vor, welche Gold als Goldsäureverbindungen enthalten und aus denen das Gold durch Zinkoxyd reducirt werden könnte. Zur Gewinnung des Goldes sollen die Erze mit Zinkerzen und 10 Proc. Alkalien geschmolzen werden, worauf man das erhaltene Glas zerkleinert und zur Sammlung der Goldkörner schlämmt (D. R. P. Nr. 14,717).

Van Riemsdijk[2]) macht weitere Mittheilungen über das Blicken des Goldes (J. 1880, S. 127). Unterwirft man 500 Milligrm. reines Gold mit 1 bis 2 Grm. Blei oder mit 50 Milligrm. Kupfer und 4,5 bis 5 Grm. Blei bei einer Temperatur dem Abtreiben, die den Schmelzpunkt des Goldes übersteigt, und nimmt man nach dieser Operation das noch flüssige Metall aus der Muffel, so vergeht noch eine verhältnissmässig lange Zeit, bis der Regulus erstarrt. Das abgetriebene Gold, heftig glühend beim Verlassen der Muffel, erkaltet fast unter die Rothglut, ohne seinen Zustand zu ändern. Plötzlich entwickelt der Regulus ein lebhaftes Licht von hellgrüner Farbe (der Blick), welches bedeutend nachlässt, während das Metall von Neuem erkaltet, um ganz zu verschwinden, nachdem es erstarrt ist. Der Blick tritt auch ein und zwar

1) Engineering 31 p. *323.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 2.

ohne Ausnahme und in sehr bestimmter Weise, wenn man 250 Gold, 50 Kupfer, 625 Silber mit 3 bis 3,5 Grm. Blei in die Muffel bringt; es ist dies die gewöhnliche Zusammensetzung der 250 Milligrm. wiegenden Proben bei einem Gehalte von 0,900. Das Abtreiben muss mindestens bei der Temperatur des Silberschmelzens erfolgen, die Gold- und Silberlegirung beim Herausnehmen der Kapelle aus der Muffel flüssig sein und die Erkaltung muss ruhig und gleichmässig stattfinden. Riemsdijk erklärt dieses Blicken durch die Ueberschmelzung.

A. Bock[1]) erklärt die Thatsache, dass das Silber der Blickerscheinung schadet, sobald seine Legirung mit dem Gold 0,375 oder mehr Silber enthält, nicht durch die bekannte Sauerstoffaufnahme des reinen Silbers beim Schmelzen, sondern nur durch Spuren von Blei und Wismuth. Da das Kupfer die Ueberschmelzung und die damit zusammenhängende Streckfähigkeit des Silbergoldes in hohem Maasse befördert, so empfiehlt Bock, beim Probiren dem hochfeinen Golde stets Kupfer zuzusetzen, wie dies bereits von Levol[2]) geschah. Zur Trennung des Goldes von den Platinmetallen bringt man die rohen Goldplatten als positiven Pol in eine neutrale Lösung von Goldchlorid. Das reine Gold scheidet sich am negativen Pol ab, Iridium, Osmium u. s. w. fallen als grauschwarzes Pulver zu Boden. Diese elektrolytische Scheidung ist weit besser als die mit Königswasser.

Nach Van Riemsdijk ist dagegen die Blickerscheinung, welche sich am schönsten zeigt, wenn man reines oder Kupfer haltiges Gold, ohne Silber, in hoher Temperatur der Kupellation unterwirft, eine nothwendige Folge des Aufhörens des überschmolzenen Zustandes, worin sich das abgetriebene Gold befindet, nachdem es noch flüssig aus der Muffel entfernt ist. Denn in dem Augenblicke, wo die Abkühlung so weit fortgeschritten ist, dass die Ueberschmelzung aufhören soll, wird die latente Schmelzungswärme auf einmal frei und erwärmt die schon dunkel gewordene Goldmasse bis auf ihren normalen Schmelzpunkt, der über 1000° gelegen ist und bei welcher Temperatur das Goldkorn sogleich fest wird. Diese Temperaturerhöhung veranlasst das Leuchten, d. h. den Blick des abgetriebenen Goldes. Diese Art des Festwerdens hat immer einen merklichen Einfluss auf den Molecularzustand des kupellirten Metalles. Ein Goldkorn, welches geblickt hat, ist niemals spröde; es lässt sich vorzüglich aushämmern und ausplatten ohne Risse oder Sprünge und ist vollkommen streckfähig. Wird aber der Blick gehindert, d. h. ruft man das Festwerden bei dem normalen Erstarrungspunkte hervor, z. B. durch Berührung des flüssigen Goldregulus, indem dieser noch nicht unter dem wahren Erstarrungspunkte abgekühlt ist, mit einem Golddrahte, so ist das auf normale Weise erstarrte Goldkorn spröde. Diese Sprödigkeit wird verursacht durch das Zurückbleiben einer Spur Blei im abgetriebenen Golde, welche die Kupellation nicht

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1880 p. 409; 1881 p. 36.
2) Dingl. Journ. 119 p. 112.

zu entfernen vermag. Schmilzt man aber ein solches Korn mit etwas Kupferchlorid, so werden Blei und Wismuth als Chloride verflüchtigt und das Metall bekommt seine ursprüngliche Zähigkeit zurück. Auch durch das Blicken wird der nachtheilige Einfluss dieser Metalle beseitigt. Wird Silber oder eine Legirung von Silber und Kupfer bei guter Hitze mit Blei abgetrieben, so dass der abgetriebene Regulus, flüssig aus dem Ofen genommen, beim Erstarren die Erscheinung des Spratzens zeigt, so wird der Blick selten oder niemals wahrgenommen. Wenn aber das Abtreiben bei mässiger Hitze stattfindet oder, im Fall von Kupfer haltigem Silber, mit einer unzureichenden Menge Blei, so bleibt das Spratzen aus, weil der Regulus so viel Blei oder Kupfer zurückgehalten hat, dass der Sauerstoff im geschmolzenen, aber unreinen Silber nicht physisch aufgelöst, doch chemisch gebunden vorhanden war. Beim Erstarren kann in diesem Falle kein gasförmiger Sauerstoff entweichen, indem Ueberschmelzung und der damit zusammenhängende Blick mehrmals deutlich wahrzunehmen sind. Gold wirkt bekanntlich hemmend auf die Absorptionsfähigkeit des geschmolzenen Silbers für gasförmigen Sauerstoff; andererseits überträgt das Gold seine Eigenschaft, leicht den Zustand des Ueberschmelzens anzunehmen, auf das Silber, wenn in der Legirung beider Metalle das Silber nicht im Uebermaasse vorhanden ist. Kommt noch Kupfer dazu, welches eben wie Gold, jedoch aus einer anderen Ursache, die Auflösung von gasförmigem Sauerstoff hindert, so wird die Grenze von 0,375 Silber beträchtlich erweitert und die Ueberschmelzung bezieh. der Blick findet dann in der Regel bei einem viel grösseren Silbergehalte statt. Das Fehlen der Ueberschmelzung und die damit verbundene Sprödigkeit des Silbers und Silbergoldes ist nicht den zurückgebliebenen Spuren von Blei oder Wismuth zuzuschreiben, wie Bock meint. Nach jeder Kupellation, bei welcher Hitze auch ausgeführt, mit viel oder wenig Blei oder Wismuth, bleiben in dem Korn immer deutliche Spuren Blei oder Wismuth und auch Kupfer, im Falle dieses zugegen war, zurück. Die Körner sind nur dann vollkommen geschmeidig und streckfähig, wenn sie den Blick gezeigt haben; sie sind aber mehr oder weniger spröde, wenn sie nicht in Ueberschmelzung gewesen, d. h. beim normalen Schmelzpunkte fest geworden sind.

Platinmetalle.

G. Matthey[1]) bespricht die Reindarstellung des Platins (J. 1879 S. 262), — Th. Wilm[2]) macht weitere Mittheilungen über das Verhalten der Platinmetalle (J. 1880 S. 202). Zieht man den durch Fällen von Platinmetallen mit Eisen erhaltenen schweren schwarzen Metallniederschlag mit Salzsäure aus, so ist die erste Auskochung dunkelgrünbraun und giebt beim Verdampfen ein fast nur aus

1) Iron 13 p. 654; Dingl. Journ. 240 p. 213.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 629 und 874.

den Chloriden des Kupfers und Eisens bestehendes schmutzig grünes Salz. Die weiteren Auskochungen enthalten schon bedeutend weniger Kupfer, welches von allen unedlen Begleitern neben Blei in den uralischen Platinerzen oft den grössten Theil ausmacht. Die Farbe dieser salzsauren Auszüge wird immer gelbbrauner, braun, bis sie endlich in rothbraun übergeht, — ein Beweis, dass von nun an vorwiegend edle Metalle in Lösung gehen. Fällt man aus dem zweiten und dritten Auszuge das Kupfer und das meiste Blei mit Oxalsäure, so erhält man auf Zusatz von Chlorammonium und Alkohol einen Blei haltigen Niederschlag von Rhodiumverbindungen und aus dem Filtrat durch Abdampfen schön rothe Säulen der Verbindung $Rh_2Cl_6(NH_4Cl)_6.3H_2O$, während Palladium in der Mutterlauge bleibt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren geht dieses Salz in die Verbindung $Rh_2Cl_6(NH_4Cl)_4.2H_2O$ über. Beim Glühen im Wasserstoffstrom bleibt das Metall genau in der Form der ursprünglichen rothen Krystalle als rein grau glänzende Masse zurück; es zeigt gegen Wasserstoff in gewöhnlicher Temperatur eine so ausserordentlich stark ausgeprägte Absorptionsfähigkeit, dass es darin beinahe noch das Palladium zu übertreffen scheint. Namentlich ist die Fähigkeit, sich fast augenblicklich beim Ueberleiten von Wasserstoffgas in der Kälte bedeutend zu erhitzen und nach dem Erkalten in demselben in diesem mit Wasserstoff verbundenen Zustande ebenso schnell beim geringsten Luftzutritt unter noch grösserer Wärmeentwickelung den Wasserstoff zu Wasser zu verbrennen, ausserordentlich charakteristisch und kann dieser Versuch, ohne dass man eine merkliche Schwächung dieser Absorptionsfähigkeit merkt, wie beim Palladium der Fall, unzählige Male hinter einander mit demselben Erfolge wiederholt werden. Benetzt man das Rhodium mit Salzsäure und lässt an der Luft stehen, so geht es theilweise in Lösung. Leitet man Wasserstoff durch die von Kupfer mit Oxalsäure befreite Lösung der Platinmetalle, so scheiden sich dieselben metallisch aus, reissen aber die geringen Mengen des vorhandenen Kupfers und Bleies mit nieder und sind davon auch durch Behandlung mit Salzsäure nicht zu trennen. Auch durch Reduction der obigen Lösung mit ameisensaurem Natrium ist diese Trennung nicht zu erreichen. Zersetzt man Palladosammoniumchlorid in einem kleinen Porzellantiegel vorsichtig über einem gewöhnlichen Bunsen'schen Gasbrenner und glüht nach Entweichung allen Salmiaks das rückständige, graue, schwammig poröse Metall stärker, so färbt sich letzteres stellenweise grünblau, kupferroth bis violett und schwarz, während sich um dasselbe schwarze Ringe und Flecken bilden, welche die inneren Wände des Tiegels, gleichsam an ihnen heraufkriechend, immer höher bedecken. Glüht man darauf den Tiegel bei lose aufgelegtem Deckel weiter, so wächst nach und nach zwischen diesem und dem oberen Rande des Tiegels eine ganze Vegetation von schwarzen, Blumenkohl ähnlichen Gebilden von Kohlenstoff heraus. Dieser abgeschiedene Kohlenstoff verbrennt selbst bei weiterem Glühen im offenen Tiegel nicht, zumal wenn er vollständig von der Flamme umspült wird, sondern vermehrt sich unter Umständen noch.

Nur längere Einwirkung der äussersten oxydirenden Spitze der Flamme oder eine stärkere Temperatur verbrennt den Ueberzug. Eine gewogene Menge von zuvor in Wasserstoff ausgeglühtem Palladium wurde in einer Kugelröhre in einem durch Bleilösung gewaschenen Strome von Leuchtgas geglüht. In kurzer Zeit hatte sich das Metall ohne Aenderung seines Volumens besonders an den Rändern schwarz gefärbt und waren die Wände der Kugel mit Kohlenstoff überzogen. Leitet man dann einen Strom von Luft durch dieselbe Kugelröhre und erhitzt, so verbrennt ohne Hinterlassung einer Spur von Palladiumskelett aller Kohlenstoff und das rückständige noch einige Sekunden in Wasserstoff geglühte Metall besitzt genau das ursprüngliche Gewicht, ohne sein Volumen verändert zu haben.

Glüht man dagegen Rhodium in Leuchtgas, so merkt man nicht die geringste Spur einer Ablagerung von Kohlenstoff in der nächsten Umgebung des Metalles wie beim Palladium; es scheint sich vielmehr eine wenn auch lockere Verbindung von Kohlenstoff mit Rhodium zu bilden.

Platinschwamm zeigt beim Glühen in Leuchtgas erst nach langer Zeit eine Schwärzung des hellgrauen Schwammes an den äussersten Rändern, während die Mitte grau bleibt und auch keine Volumenvermehrung eintritt. Leitet man darauf unter Erhitzung einen Strom von Luft über das mit Kohlenstoff beladene Metall, so erfolgt eine vollkommene Verbrennung des Kohlenstoffes. Es scheint demnach, dass das Platin den Kohlenstoff ebenso wie das Palladium durch blose Contaktwirkung aus dem Leuchtgas frei macht, denselben aber, ohne sich mit ihm, wie das Rhodium, enger zu verbinden, einfach in seinen Poren ablagert oder verdichtet, ohne dabei sein Volumen im geringsten zu ändern. Es erscheint danach wahrscheinlich, dass eine Beimengung von Palladium und Rhodium in Geräthschaften aus Platin diese für die meisten Verwendungen ungeeignet macht.

Das Atomgewicht des Platins ist nach K. Seubert[1]) 194,46 und nicht, wie bisher angenommen wurde, 197; darnach ist die Zusammensetzung des Ammoniumplatinchlorids:

Pt	= 194,46	43,929
$2(NH_4)$	= 36,02	8,137
Cl_6	= 212,19	47,934
	442,67	100,000

Quecksilber.

Die Zinnobererzlagerstätten des St. Anna- oder Loibelthales bei Neumarktel in Krain werden besprochen[2]). — J. H. Langer[3])

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 865.
2) Zeitschrift des berg- und hüttenm. Ver. f. Steiermark und Kärnthen 1881 p. *63.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1880 p. 640.

berichtet über die Gewinnung von Kupfer, Silber und Quecksilber auf der Stefanshütte in der Zips. Zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes der verarbeiteten Fahlerze erhitzt man 5 Grm. Erzmehl mit dem 6fachen Gewichte Eisenfeilspänen in kleinen Glasretorten mit langem Halse, welche in zwei Reihen zu je 10 Stück auf Thonscherben in einem kleinen, aus Blech hergestellten Galeerenofen ruhen, über Kohlenfeuer etwa 1 Stunde lang. Die Halsmündung der Glasretorte ist zugestopft; das nur durch die äussere Luft condensirte Quecksilber sammelt sich an den Wänden des Retortenhalses an und wird, nachdem der Hals von dem Bauche der Retorte mittels eines Schlages getrennt wurde, mit einem Wischer aus Hasenfell von den Glaswänden zusammengekehrt, zu einer Kugel vereinigt und abgewogen. Zur Verarbeitung der Quecksilber führenden Fahlerze dienen acht unter einem auf Pfeilern ruhenden Dache befindliche, runde Roststadeln von 7 Meter Durchmesser und 2 Meter Höhe, die am Fusse mit Zuglöchern zum Einströmen der Verbrennungsluft versehen sind und 67 bis 70 Tonnen Erz fassen. Die Erze werden in bestimmter Folge lagenweise auf das Brennmaterialbett gestürzt, in der Masse durch Holzscheite abgegrenzte, mit Kohlen angefüllte Zündschächte hergestellt und nach Vollendung des Rostes dasselbe bei den Zündschächten angezündet. Das durch Zersetzung des Zinnobers und aus dem gediegenen Metall frei werdende Quecksilber condensirt sich in den oberen kälteren Erzschichten. Sobald diese zu warm werden, oder sich sogar Quecksilberdämpfe zeigen, bestürzt man diese Stellen mit frischem Erz und füllt ebenso mit demselben etwa eingesunkene Stellen aus. Für diese Arbeiten, sowie zur Ueberwachung des Rostes überhaupt, muss während der ganzen Periode der Röstung stets ein Mann gegenwärtig sein. Ist der Rost fertig gebrannt, was etwa 3 Wochen erfordert, so werden die Quecksilber führenden Partien desselben von den anderen getrennt und in Bottichen auf kleineren Holztrögen verwaschen. Das bei dem Waschen gewonnene Quecksilber ist nicht rein und wird behufs Raffinirung in eisernen Retorten destillirt und dann in Leder und Lageln verpackt.

Die Betriebsresultate in dem Hüttenabschnitte 1879 stellten sich folgendermaassen: Eingelöst wurden 1,590,836 Kilogrm. Quecksilber haltige Fahlerze, welche laut Einlösungsprobe 21,268,98 Kilogrm. Quecksilber enthielten und von denen 20,746 Kilogrm. Quecksilber ausgebracht wurden, so dass ein rechnungsmässiger Abgang von 522,98 Kilogrm. oder 2,46 Proc. sich herausstellte. An Holz wurden zu 40 Rösten 403,6 Raummeter, zur Destillation 14,315 Raummeter und zur Heizung der Concentrationskammer u. s. w. 67,313 Raummeter, an Kohle zu 40 Rösten 320,85 Raummeter verwendet. Die gesammten Unkosten bei der Darstellung von Quecksilber betrugen für 100 Kilogrm. verpackter Waare 43 fl. 42 kr. oder für 100 Kilogrm. aufgearbeiteten Erzes 55,94 kr. Zieht man von dem obigen Betrag die Ausgaben für Packung, sowie die Verzugszinsen ab, so betragen die

Kosten für 100 Kilogrm. verarbeitetes Erz 39,7 kr. Die Unkosten vertheilten sich auf:

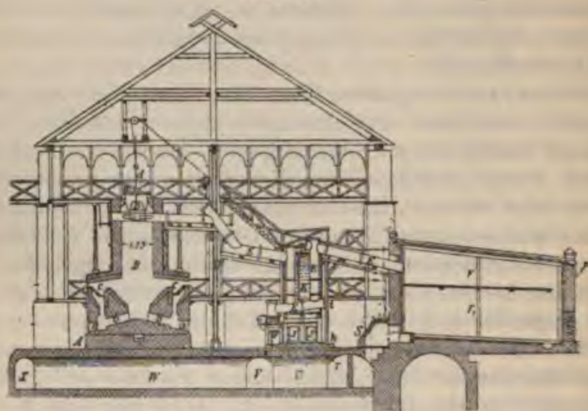
Aufsicht	1 fl.	84 kr.
Arbeitslöhne (Schichten)	8	47,75
Handwerkerlöhne und Tagarbeiterschichten	—	2,50
Verschiedenes	—	5,50
Gedinglöhne beim Ab- und Zulaufen der Erze	3	31,75
Kleinere Materialien und Schnittsorten	—	61
Brennmaterial	11	71
Regiekosten-Antheil	2	90
Probentaxen	2	01
Verzugszinsen und Gemeinkosten	6	21
Magazinkosten	6	26,50

Beim Abtragen alter Roststadeln erhielt man durchschnittlich 500 Kilogrm. Quecksilber, während die Erbauung eines neuen Stadels blos 400 fl. erfordert.

Die Darstellung des Kupfers besteht im Allgemeinen im Verschmelzen der Erze auf Rohstein, Rösten desselben in Haufen, Durchsetzen des Rostes auf Schwarzkupfer, Entsilbern desselben sowie der Speise durch Amalgamation, Verarbeiten der entsilberten Rückstände mit Silber freiem Rohlech auf Schwarzkupfer, Garmachen desselben im Spleissofen und Hammergarmachen, sowie Aufarbeitung der bei den Zwischenarbeiten abfallenden Leche und Speisen. Die zur Amalgamation kommenden Produkte werden zerkleinert und in doppelherdigen ungarischen Röstöfen von 2,2 Meter Herdlänge bei 1,2 Meter Herdbreite in Posten von 280 Kilogrm. mit 10 Proc. Kochsalzzuschlag durch 10 Stunden auf dem oberen und 5 Stunden auf dem unteren Herde geröstet, so dass die Todtröstung $1^1/_2$ Stunde dauert. Die fein gemahlenen verrösteten Mehle kommen zur Amalgamation und wird jedes Fass der Batterie mit 672 Kilogrm. Mehl, 2 Proc. Satz, 56 Kilogrm. Kupferkugeln und 20 bis 24 Kannen Lauge von 10 bis 11° B. nebst 224 Kilogrm. Quecksilber beschickt, durch 18 Stunden bei einer minutlichen Geschwindigkeit von 18 bis 20 Umdrehungen bewegt, dann Probe genommen und nach Feststellung der Beendigung der Amalgamation die Beschickung ausgeleert. Das flüssige Amalgam wird mittels einer hydraulischen Presse von dem Quecksilberüberschusse befreit und das erhaltene körnige Produkt, welches 82 Proc. Quecksilber und 18 Proc. Silber enthält, in eisernen Retorten von 320 Kilogrm. Einsatz destillirt und der Rückstand in ähnlichen Retorten eingeschmolzen. In jeder Doppelschicht von 24 Stunden wird je ein Posten gemacht, da 18 Stunden auf die eigentliche Amalgamation und 6 Stunden auf Beschicken, Entleeren und sonstige Nebenarbeiten entfallen. Eine Destillation, die nur bei mässigem Feuer vorgenommen werden darf, erfordert 10 bis 12 Stunden und entfällt hierbei für 100 Kilogrm. Silber ein Verlust von 53 bis 89 Kilogrm. Quecksilber. Der gewöhnliche Gehalt des Schwarzkupfers an Silber ist 0,260 Proc., an Kupfer [illegible] Proc. und der Speise 0,250 bezieh. 32,9 Proc.

Die neue Schachtofenanlage in Idria von J. H. Langer[1]), welche ebenso wie die Exeli'schen Schachtöfen (Jahresber. 1874, S. 209)[2]) zum Brennen der Stufen bestimmt ist, unterscheidet sich von den erwähnten gepanzerten Schachtöfen, abgesehen von der Condensationseinrichtung, vorzüglich dadurch, dass alle 4 Oefen in einem einzigen Panzer stecken und ihr Querschnitt entgegen der Kreisform der einzeln stehenden Exeli'schen Oefen länglich und rechtwinklig ist. Der Ofen *B* steht auf einem aus Bruchsteinrohmauerwerk hergestellten Sockel *A* (Fig. 7), auf welchem unmittelbar die aus mehreren Stücken zusammengesetzte Bodenpanzerplatte ruht. Die einzelnen Theile des

Fig. 7.



Panzers wurden mittels Flanschen durch Schrauben verbunden und die Fugen durch Eisenkitt aus Schwefel, Salmiak und Eisendrehspänen gedichtet. Auf der mit einem Seitenrande versehenen Bodenplatte ruhen die Seitenplatten und wurden dieselben bei der Aufführung des Ofens zuerst bis zur mittleren Deckplatte aufgestellt, dann die Mauerung bis dahin aufgeführt, hierauf die obere Hälfte des Panzers aufgesetzt, die Schachtmauerung nachgeführt und schliesslich die Gichtplatten aufgelegt. Zum Aufgeben der Beschickung dient eine nach dem Principe des Parry'schen Trichters construirte Gichtvorrichtung, welche mit Rücksicht auf die bei dem Quecksilberhüttenbetriebe gebotene vollkommene Absperrung der Gicht oberhalb noch mittels eines in einem Wasserverschluss ruhenden Deckels *n* abgeschlossen ist. Das Hinablassen des Satzes in den Ofen erfolgt bei geschlossenem oberem Deckel, indem die Bewegung des eisernen Verschlussstückes *D* mit der Zugstange *d* erfolgt, welche durch den Deckel in einer Stopfbüchse hin-

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen; gef. einges. Abdr.
2) Dingl. Journ. 238 p. *230; 240 p. *209.

durchgeht. Zur Dichtung der Stopfbüchse verwendet man Asbestschnüre und erzielt die senkrechte Bewegung des Prismas durch Geradführung der gabelförmig auslaufenden Zugstange mittels hölzerner Leitung. Der hölzerne Gichtdeckel *n* ist durch Gegengewichte, deren Drahtseile über Rollen laufen, ausgeglichen und sind zur Sicherung der Mannschaft gegen Herabstürzen der Gewichte mit Seitenbord versehene Sicherheitsbühnen angebracht. Der Ofen selbst ist für Flammfeuerung mit Treppenrosten eingerichtet; doch wird derselbe durch Hinwegnahme der Treppe und Einlegen eines vorderen Planrostes für Planfeuerung oder durch Vermauerung der Räume oberhalb der Feuerbrücke leicht für die Verwendung mit gegichtetem Brennmaterial hergerichtet. Jeder Ofen hat 4 Feuerungen *c* und denselben entsprechend 4 Ausziehöffnungen *a b*, wodurch bei dem bloss 1,75 Meter $\times$ 2,25 Meter betragenden Querschnitte sowohl ein vollkommenes Durchbrennen, als auch ein gleichförmiges Niedergehen der Gichte erzielt wurde, also ein Vorrollen roher Erzpartien in diesen Oefen nicht vorkommt.

Die Ableitung der Verbrennungs- und Destillationsprodukte erfolgt mittels dreier durch den Ofen gehenden Röhren von 470 Millim. lichter Weite, die auf der Seite mit je zwei länglichen Oeffnungen versehen sind. Bei dieser Anordnung können die Gase und die Dämpfe vollkommen symmetrisch von der ganzen Oberfläche der Gicht abziehen, was insbesondere bei gegichtetem Brennmaterial von Einfluss ist. Anschliessend an die drei jede Ofenabtheilung verquerenden Röhren setzt die Condensation in drei Röhrensträngen *E* fort, von welchen ein Theil in Wasserkästen *K* steht. Behufs Reinigung der Röhren sind die Deckel derselben mit Oeffnungen versehen, um auch während des Betriebes Putzscheiben anwenden zu können. Die gesammte Stupp aus den Röhren, bis zu dem Punkt, wo dieselbe gegen die Kammer zu fällt, gelangt in den Stuppsammelkasten *G*, von wo das Quecksilber in die unterhalb liegende Capelle *H* abgelassen werden kann, während die Stupp ausgekellt wird. Das condensirte Wasser kommt aus diesem Theil der Röhrenleitung ebenfalls im Sammelkasten *G* zusammen und fliesst von da in zwei unterhalb der Wasserkästen liegende, abwechselnd in Verwendung stehende, hölzerne Klärkästen *J*, wo sich die festen Theile theils für sich, theils nach Zusatz von Schwefelleberlauge absetzen, während das klare Wasser, mittels Pipen abgelassen, durch die Abflussrinne *k* in den Sumpf gelangt, wo etwa noch mitgerissene Theilchen Gelegenheit finden, sich abzulagern. Das Kühlwasser, welches am Boden der Kühlkästen durch ein Rohr eintritt und oben durch ein Rohr abgeführt wird, gelangt ebenfalls durch die Rinne *k* in den Sumpf. Eine zweite Rinne dient dazu, um das beim Undichtwerden der Wasserkästen oder sonstwie austretende Wasser dem Sumpfe zuzuführen. Aus den Röhren gelangen die Dämpfe in die Condensationskammer *F*. Bei dem tiefen Eindringen des Quecksilbers und seiner Verbindungen in das Mauerwerk erschien es vor Allem nothwendig, auf eine möglichst dichte und halt-

bare Versicherung der inneren Flächen der Condensationskammer hinzuarbeiten, und wurde daher mit theilweiser Benutzung der zu Freiberg gemachten Erfahrungen folgende Construction gewählt. Die Umfassungsmauern der Kammer wurden aus Bruchstein ohne Verputz aufgeführt, die Fugen gut mit Cement verstrichen und dann die ganze innere Fläche mit Asphalt angeworfen, wobei derselbe nicht glatt verrieben, sondern mehr rauh gehalten wurde. Nach vollendeter Asphaltirung der Seitenflächen sowohl, als auch der mit denselben im Zusammenhange stehenden Sohle, verkleidete man die Seitenwände derart mit Holz, dass die Täfelung etwa 2 Centim. von der Wand abstand, welcher Zwischenraum beim allmählichen Aufstellen der Verkleidung mit Cementguss ausgefüllt und so eine vollkommen dichte Kammerwand gebildet wurde, welche auch den Vortheil gewährt, dass der Quecksilber- und Stuppanflug sich von der glatt gehobelten Holzwand beim Kehren verhältnissmässig leicht entfernen lässt. Die Sohle der Kammer, welche in jede der einzelnen vier Abtheilungen sowohl gegen die Längenachse derselben, als auch gegen die Vorderseite, wo am tiefsten Punkte eine Quecksilbercapelle eingebaut ist, fällt, ist aus einer 8 Centim. starken Betonschicht und darauf liegender 2 Centim. starken Lage von Asphalt aus Val de Travers-Mastik (in der Art der bekannten neueren Fusswege) hergestellt und steht die Asphaltschicht der Sohle mit dem Asphaltüberzuge der Wände im Zusammenhange. In derselben Weise wie die Sohle der Kammer ist auch der ganze Condensationsplan zwischen Kammer und Ofen aus Asphalt auf Betonunterlage hergestellt. Die Decke der Condensationskammern besteht aus tassenförmigen, mittels Schrauben verbundenen Gusseisenplatten, welche durch Kautschukschnüre von 1 Centim. im Quadrat gedichtet sind und durch fliessendes Wasser gekühlt werden. Der durch die Umfassungsmauern gebildete Raum ist entsprechend den 4 Oefen durch drei hölzerne Scheidewände in 4 Abtheilungen getrennt und theilt ein wagrechter hölzerner Scheider jede derselben in einen oberen und unteren Raum. Aus den Condensationskammern fallen die Dämpfe durch die Kanäle S in das unterirdische Kammersystem T, U, V, durchziehen von je 2 Oefen gemeinschaftlich die Kanäle W und gelangen durch den Hauptkanal X in das grosse gemeinschaftliche Condensationskammersystem und von da zur Hauptesse.

Die neuen Schachtöfen wurden mit 1. September 1879 in Betrieb gesetzt und beschlossen mit Ende November 1880 ihre erste Betriebsperiode. Das Aufbringen betrug bei einem Fassungsvermögen von 42,000 Kilogrm. für den einzelnen Ofen, wovon 21,600 über der Feuerung und 20,600 unter derselben liegen, in 24 Stunden für den Ofen 15,873 Kilogrm. Stufen und entfiel auf Kopf und Schicht der verwendeten Mannschaft eine Leistung von 1064 Kilogrm. gleich der der alten Schachtöfen; doch arbeiteten die neuen Oefen, was Brennmaterialverbrauch betrifft, entschieden vortheilhafter, da sie für 10 Tonnen Aufbringen blos 2,067 Raummeter Holz gegen frühere

2,458 Raummeter erforderten und auch bei der Gichtung des Brennstoffes der Aufwand an Braunkohlen mit 486,1 Kilogrm. und an Holzkohlen mit 1,151 Raummeter als günstig bezeichnet werden kann. Der Betrieb der Oefen selbst ging ohne allen Anstand vor sich und zeigten sich die getroffenen Einrichtungen als zweckentsprechend.

Die Baukosten für die 4 neuen Schachtöfen betrugen laut Baurechnung für:

Abtragearbeit . . . / Erdarbeit	937 fl.	29 kr.
Maurerarbeit . . .	14,327	81
Zimmermannsarbeit .	7,049	03,5
Gusseisenwaaren . .	20,677	68
Schmiedeeisenarbeit .	3,047	75
Asphaltirung . . .	2,302	42
Verschiedenes . . .	22	17,5
Zusammen	48,363 fl.	86 kr.

Die ungünstigen Terrainverhältnisse bedingten einige nicht direkt den Ofenbau betreffende Arbeiten, welche beiläufig 1600 fl. erforderten, so dass eigentlich für die Oefen sammt Zugehör der Betrag von 46,763 fl. 86 kr. verausgabt wurde; hiervon entfallen allein an Eisenwaaren 23,724 fl. 43 kr., somit mehr als 50 Proc. — Der grössere Theil dieses Betrages fällt auf Panzerung und Condensation, indem:

170 Stück Panzerplatten mit	78,063 Kilogrm.
160 Stück Condensationsplatten für die Kammern mit	30,101
180 Stück Condensationsröhren mit	70,988
	179,152 Kilogrm. Gewicht

erforderlich wurden; hierzu kommen noch an Gusswaaren:

4 Stück Gichtvorrichtungen im Gewichte von . . .	12,455 Kilogrm.
Ferner Heizgarnituren, Säulenschuhe und Capitäle, Wasserrinnen, Balkentragstücke, Träger u. dergl. .	11,575
Zusammen Gusswaare	203,182 Kilogrm.

Die Aufstellung und Verkittung der Panzerplatten und der Condensationsdeckplatten erforderte ungerechnet Material für 100 Kilogrm. 24 kr., die der Condensationsröhren 31 kr. Die Herstellung von 1 Quadratm. des Asphaltpflasters mit Betonunterlage kostete sammt Material 5 fl., 1 Quadratmeter Mauerüberzug aus Asphalt 3 fl. 50 kr. ö. W.

G. Goldschmiedt und M. v. Schmidt[1]) haben das in Idria bei der Quecksilbergewinnung erhaltene Stuppfett[2]) genauer untersucht. Dasselbe bestand annähernd aus:

1) Monatshefte für Chemie 1881 p. 1.
2) Dingl. Journ. 238 p. 235.

Chrysen	0,1 Proc.
Pyren	20,0
Idryl	12,0
Anthracen	0,1
Phenantren	45,0
Diphenyl	0,5
Acenaphten	0,003
Naphtalin	3,0
Methylnaphtalin	0,005
Aethylnaphtalin	0,003
Diphenylenoxyd	0,3
Chinolin	0,003
Unorganisch	0,5

Die in Arbeit genommenen 32 Kilogrm. Stuppfett enthalten nur 150 Grm. mineralische Bestandtheile und darin 76,35 Proc. Quecksilber, theils metallisch, theils an Schwefel gebunden, ausserdem Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk und Magnesia. Ein Ausbringen dieser geringen Quecksilbermenge dürfte nicht lohnend sein. Auch die technische Verwerthung der organischen Bestandtheile des Stuppfettes ist vorläufig aussichtslos.

Das von Eschka (Jahresber. 1872 S. 214) angegebene Verfahren der Quecksilberbestimmung mittels metallischen Eisens und Amalgamation mit Gold bot anfangs Schwierigkeiten, da bei Untersuchung bituminöser Proben ein Abspülen des Amalgams mit Alkohol nöthig war und beim Probiren reicherer Erze oft flüssiges Amalgam auf dem Golddeckel gebildet wurde. Diese Schwierigkeiten sind nach A. Zdrahal[1]) in Idria jetzt völlig überwunden. Das matte Aussehen des Spiegels tritt nicht ein, wenn man das Bitumen durch Zusatz eines Oxydationsmittels, nach Teuber's Vorschlag Mennige, unschädlich macht. Dadurch wird das Waschen mit Alkohol überflüssig und ein dabei möglicher Amalgamverlust vermieden. Da die meisten Quecksilbererze mehr oder weniger bituminös sind, so ist die Anwendung der Mennige für alle Arten derselben wünschenswerth. Enthalten die Probesubstanzen sehr viel Bitumen, wie z. B. Stupp, so reicht das Oxydationsmittel nicht hin, die vollständige Zersetzung zu bewirken, und der Quecksilberspiegel überzieht sich mit einer öligen, grünlichgelben Schicht. In diesem Falle muss man sich das Abspülen gefallen lassen; doch wendet man (statt Alkohol) Aether an, welcher den Spiegel blank zurücklässt. Bei derartigen bitumenreichen Substanzen ist es angezeigt, statt der Decke von Eisenfeile eine solche von Mennige anzuwenden. Die Bildung eines flüssigen Amalgams kann man dadurch vermeiden, dass man von reichen Erzen weniger einwägt.

Zur Erreichung möglichst grosser Genauigkeit sind folgende Vorsichtsmaassregeln zu beachten. Das Mischen der fein gepulverten Probe mit den Beschickungsmaterialien wird zur Vermeidung des Staubens im Glühtiegel selbst vorgenommen. Die abgewogene Substanz wird mit etwa der Hälfte ihres Gewichtes ausgeglühter Eisenfeile und

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 485.

etwas Mennige beschickt, dann mittels eines Hornlöffels, der zugleich das Maass für die Menge der zuzusetzenden Eisenfeile ist, gemischt. Dies geschieht am raschesten in der Weise, dass man den Tiegel zwischen den Fingern der linken Hand hin- und herbewegt und das Mischen mittels des in der rechten Hand gehaltenen Löffelstieles bewerkstelligt. Der Deckel muss genau auf den Tiegelrand passen und ausserdem nach dem Aufsetzen mit dem Finger angedrückt werden, damit sich während des Erhitzens kein Quecksilber verflüchtigen kann. Das Trocknen des Deckels wird im Luft- oder Wasserbade vorgenommen oder einfach derart, dass man nach dem Verlöschen der Lampe, über welcher erhitzt wurde, und nach nahezu vollständigem Auskühlen des Deckels diesen seines Wasserinhaltes entleert, mittels eines Handtuches gut auswischt und eine ganz kurze Zeit hindurch, etwa 1 bis höchstens 2 Minuten, umgekehrt auf den noch etwas warmen Tiegel legt. Eine vollständige Verdichtung der Quecksilberdämpfe lässt sich durch die nöthige Menge Kühlwasser erzielen und ist zu diesem Zweck nur eine entsprechend grosse Deckelvertiefung und ein zeitweiliges Ersetzen des verdampfenden Wassers erforderlich. Eine vollständige Zersetzung des Zinnobers erreicht man, wenn man die Hälfte des Gewichtes der Probe an Eisenfeile nimmt, 10 Minuten über der Flamme einer Berzelius'schen Weingeistlampe erhitzt, so dass erst nach Verlauf von etwa 5 Minuten die Temperatur bis zum Erglühen des Tiegelbodens steigt, damit nichts von der Probe mechanisch mit fortgerissen wird. Zu viel Feuchtigkeit wirkt nachtheilig auf die Amalgamation; die Probe soll daher so trocken sein, dass sie sich noch gut verreiben lässt. Das Ein- und Auswägen muss möglichst genau geschehen. Zum Einwägen genügt eine Schlichwage mit 1 Milligrm. Ausschlag; die Golddeckel werden auf einer feineren Wage von 0,2 Milligrm. Ausschlag gewogen. Es ist nicht nöthig, wie es Eschka angiebt, den Deckel auf einen Porzellantiegel zu legen und beide zu wiegen, sondern man kann, weil man die Bildung eines flüssigen Amalgams bezieh. ein Herabfallen von Tropfen nicht zu befürchten hat, den getrockneten und ausgekühlten Deckel direkt auf die Wage legen. Die ärmsten Zeuge, welche die Idrianer Hütte einlöst, dürfen nicht unter 0,2 Proc. Quecksilber enthalten; obiges Probirverfahren ergab im Durchschnitt statt 0,2 einen Gehalt von 0,195 Proc. bei Anwendung von 10 Grm. Von einem Erz mit 30 Proc. wiegt man 0,5 Grm. zur Probe; dieselbe gab 29,88 statt 30 Proc., so dass die erhaltenen Resultate von der Wahrheit nicht viel abweichen (vergl. Jahresber. 1880 S. 400). In Idria, wo die Golddeckel fast täglich zu mehreren Proben gebraucht werden, beträgt der jährliche Verlust an Gold bei einem Deckel nie mehr als 0,1 Grm. und wird der Deckel, wenn er seine Form nicht verliert, durch viele Jahre gebraucht. Verfügt man über mehrere Golddeckel und Lampen, wie z. B. in Idria, wo 8 Deckel vorhanden sind, so kann man mit Leichtigkeit 24 bis 30 Proben in einem Tage ausführen.

O. Hausamann[1]) schlägt vor, bei dieser Probe zur Oxydation der organischen Stoffe statt der Mennige chromsaures Blei zu verwenden.

Die freiwillige Oxydation des Quecksilbers hat Berthelot[2]) untersucht. Er zeigt, dass sich auch reines Quecksilber an der Luft mit einer dünnen Haut überzieht, welche aus Quecksilberoxydul besteht. Es erklärt sich diese langsame Oxydation durch die Verbrennungswärme. Bei der Oxydation des Eisens entwickeln sich für jedes Aequivalent gebundenen Sauerstoffes 31,9, für Zinn 34,9, für Cadmium 33,2, für Zink 41,8, für Blei 26,7, für Kupfer 21 und für Quecksilber 21,1 Cal., letztere beiden für Oxydul. Alle diese Metalle zeigen freiwillige Oxydation an der Luft, während das Silber mit nur 3,5 Cal. sich an der Luft nicht oxydirt. — E. A. Amagat[3]) findet, dass entgegen den Angaben Regnault's Sauerstoff vom Quecksilber selbst bei einem Drucke vom 100 bis 420 Atm. nicht in merklicher Weise absorbirt wird. — Nach Versuchen von P. Volkmann[4]) ist das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° zu 13,5953 zu setzen, wo die letzte Zahl höchstens um eine Einheit zweifelhaft ist.

Zink.

Gewinnung von metallischem Zink aus seinen Lösungen mittels des elektrischen Stromes. Die Form, in welcher die Abscheidung des metallischen Zinkes erfolgt, wenn man durch eine neutrale Zinklösung einen elektrischen Strom leitet, richtet sich nach C. Luckow in Deutz (D. R. P. Nr. 14,256) namentlich nach der Concentration der Lösung und nach der Stärke des elektrischen Stromes; mit dem Wachsen beider geht die regulinische Form des abgeschiedenen Metalles bei gleichbleibender Grösse und Entfernung der Pole mehr und mehr in die körnige bis feinkörnige über. Man verwendet daher zur Elektrolyse concentrirte Zinklösungen bis zu einem Gehalt von 20 bis 30 Proc. Zink. Zur Zersetzung verwendet man viereckige, 1 bis 1,2 Meter hohe, etwa 1 Meter breite und 3 bis 4 Meter lange Kästen aus Holz oder entsprechende Steintröge. Als Kathoden benutzt man Zinkbleche oder mit Koks gefüllte Gitterkästen, als Anoden Gemenge von Zink haltigen Erzen, Röst- und Hüttenprodukten mit Koks oder auch Koks allein in entsprechenden Gitterkästen. Nachdem unter die Kathoden zur Sammlung des ausgeschiedenen Zinkes hölzerne, mit Blei beschwerte Rahmen gesetzt sind, welche unten mit starkem Gewebe oder Flechtwerk überzogen wurden, werden die Anoden und Kathoden eingestellt, worauf man die Zinklösung langsam in die Füllkästen einlässt und den Strom schliesst. Sobald das an den Kathoden sich abscheidende metallische Zink anfängt, warzen- oder baumartige

1) Oesterr. Zeitschrift 1881 p. 561.
2) Compt. rend. 91 p. 871.
3) Compt. rend. 91 p. 812.
4) Annal. der Phys. 13 p. 221.

Ansätze zu bilden, werden die letzteren abgestossen, damit sich keine Brücke für den Strom nach den Anoden hin bilden kann. Der sich auf der Oberfläche der Zinklösung an den Polen bildende Schaum wird von Zeit zu Zeit in kleinere Behälter abgeschöpft, worin er langsam zerfliesst. Hat sich eine reichliche Menge Zink in den Sammelkästen aufgehäuft, so werden zuerst die Kathoden, dann die Sammelkästen aufgezogen, das darin befindliche Zink wird gewaschen und in dünnen Schichten an der Luft getrocknet. Auf das Neutralhalten der Lösung ist namentlich bei der Elektrolyse von schwefelsaurem Zink zu achten, weniger bei Chlorzinklösungen, welche jedoch die unangenehme Eigenschaft haben, dass sich bei Anwendung solcher Anoden aus Kohle Chlor bildet. Man kann dies beseitigen durch Einpressen von Luft und Ansaugen der Gase durch Trichterkästen mit Wasserglas, oder durch Einleiten von Schwefligsäure. Andernfalls kann das auftretende Chlor dazu dienen, das in den Zinklösungen etwa vorkommende oder sich bildende Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, in welcher Form das Eisen leicht aus den Zinklösungen abgeschieden werden kann, und ferner ist es bei Anwendung von Anoden, welche aus einem Gemenge von Koks mit Blende bestehen, möglich, mittels Elektrolyse von Chloridlösungen das in den Blenden enthaltene Zink aufzulösen und in metallischer Form abzuscheiden. Eine passende Lösung für die Gewinnung des Zinkes direkt aus der Blende ist eine mässig concentrirte, schwach sauer gehaltene Kochsalzlösung.

A. Frantz[1]) bespricht die Geschichte des Zinks und Messings.

Zur Herstellung von Zink aus gemischten Erzen befolgt die Swansea Zink Ore Company folgendes von E. A. Parnell[2]) empfohlene Verfahren. Die vorzüglich in Verwendung genommenen Erze, von denen keines der Aufbereitung unterzogen werden kann, enthalten als Sulfide:

	Zink Proc.	Blei Proc.	Kupfer Proc.	Silber Unzen in 1 Tonne
Zusammengesetztes Erz von Cavalo in Algier .	17	16	—	20
Kupfer haltige Blende von Ain Barbar in Algier	23	—	6	6
Erze aus Italien	20	12	5	Spur
Bleierz von Anglesea	28	12	Gold u. Kupfer	12
Erze von Constantine in Algier	12	5	1,5	12

Die Erze werden geröstet und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Aus der Lösung wird das Kupfer durch Eisen, Zink oder

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 231.
2) Chemic. News 42 p. 201.

Schwefelwasserstoff gefällt, die zurückbleibende Lösung von schwefelsaurem Zink wird eingedampft und der Rückstand mit gepulverter Zinkblende erhitzt. Nach der Zersetzungsgleichung $3\,ZnSO_4 + ZnS = 4\,ZnO + 4\,SO_2$ (oder $3\,ZnO,\ SO_3 + ZnS = 4\,ZnO + 4\,SO_2$) entweicht Schwefeldioxyd, welches zur Herstellung von Schwefelsäure verwendet wird, während das zurückbleibende Zinkoxyd auf Zink verarbeitet wird. Der in Schwefelsäure nicht gelöste Rückstand wird in gewöhnlicher Weise auf Blei und Silber verarbeitet.

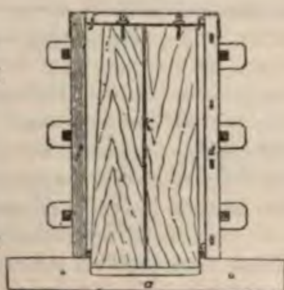
Zur Gewinnung von Zink aus zinkischen Abfällen und Galmeischlämmen leitet die Aktiengesellschaft Vieille Montagne in Angleur bei Lüttich (D. R. P. Nr. 14,618) die beim Rösten der Blende entwickelte Schwefligsäure in Bleikammern, in denen calcinirte Schlämme, Waschrückstände, zinkische Abgänge u. dgl. auf Horden ausgebreitet sind. Nach genügender Einwirkung werden die Horden herausgenommen und die darauf liegenden Stoffe mit der gebildeten Kammersäure und schliesslich mit Wasser ausgelaugt. Die erhaltene Lösung von schwefelsaurem Zink wird zur völligen Neutralisation durch ähnliche Zinkabfälle filtrirt.

Zur Zinkgewinnung aus Legirungen und zum Schmelzen von Metallen empfiehlt A. Landsberg in Stolberg bei Aachen (D. R. P. Nr. 14,501) Behälter aus feuerfestem Thon innen mit einer Mischung von Graphit, Holzkohle, Koks oder Steinkohle und Thon auszukleiden. — L. Hiard[1]) bespricht die mechanische Herstellung der Retorten für Zinköfen. — C. Wernicke in Stadt Königshütte (*D. R. P. Nr. 11,676) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Muffeln für den Zinkhüttenbetrieb durch Aufstampfen derselben in verkehrter Stellung zwischen Mantel und Kern, nebst Vorrichtungen zur sicheren Feststellung und leichten Entfernung des Kernes. (Figur 8 und 9.) Der nebenstehende Längsschnitt der aufrechtstehenden Form lässt ersehen, wie Mantel und Kern auf einem Schwellwerke *a* aufgestellt und in ihrer gegenseitigen Stellung durch den Rahmen befestigt sind. Es werden erst die Seitenwände aufgestampft, während der Kern an einem über den Mantel gelegten Eisenbügel mittelst Schrauben angehängt ist; die Wandungen sind leicht conisch zugeführt, damit der Kern bei der Abwärtsbewegung rutschen kann. Sind die Wände bis zu geeigneter

Fig. 8.



Fig. 9.



vue univers. 9 p. 84.

Höhe aufgestampft, so wird der Kern mittels einer Schraubenwinde heruntergedrückt, und nun wird der Muffelboden in gleicher Weise aufgebracht; nach Vollendung der Muffel wird das Schwellwerk gelöst, die ganze Form umgedreht, der Kern gänzlich herausgezogen und die Manteltheile werden entfernt. Die Röhre *k* im Kern dient dazu, um bei Ausheben des Kernes ein Ansaugen durch Luftleere zu vermeiden. Es leuchtet sofort ein, dass bei diesem Verfahren eine weit weniger feuchte und deshalb schamottereichere Masse angewendet werden kann, welche dadurch eine feuerbeständigere wird. — Dies Verfahren, welchem noch einige erfahrungsmässige Handgriffe zustatten kommen, hat nach Kosmann (vergl. S. 111) die Schwierigkeiten, welche bisher der vielfach versuchten Herstellung der dünnwandigen Muffeln zwischen Mantel und Kern entgegenstanden, in einer vollkommenen Weise gelöst; die fabrikmässige Anfertigung der Muffeln ist heute als gesichert zu betrachten. (Bis jetzt war trotz der in Lehr- und Handbüchern erwähnten Anfertigung zwischen Mantel und Kern [B. Kerls Grundriss der Metallhüttenkunde 1873, S. 376; C. Bischof, Die feuerfesten Thone, S. 304, u. daraus B. Kerl, Thonwaaren-Industrie 1879, S. 535] durch solches Verfahren eine Muffel nie zustande gebracht oder deren Anfertigung fabrikmässig durchgeführt worden.) In der weiteren Behandlung werden die Muffeln in besonders eingerichteten Oefen bei heller Weissglut gebrannt, sodass sie nunmehr transportfähig werden, infolge dessen den Zinkhütten die ihnen nothwendig auferlegte und lästige Muffelfabrikation abgenommen werden kann. Die Versuche zur Erprobung der Muffeln bezüglich ihres Verhaltens im Zinkofen sind zur Zeit noch nicht abgeschlossen.

Umwandlung der Destillationsgefässe der Zinköfen in Zinkspinell und Tridymit; von A. Stelzner und H. Schulze[1]). In Freiberg werden die Muffeln der Zinköfen alle 24 Stunden mit 50 Kilogrm. geröstetem Erz und 25 Kilogrm. Kohle oder Koks beschickt. Unter der Einwirkung der über 1200° gelegenen Temperatur beginnt alsbald der Reductionsprocess; direkte Messungen auf der Muldener Hütte gaben während des Destillationsprocesses etwa 1300°. Das Zink destillirt in die Vorlage über, das gebildete Zinkoxyd sammelt sich in der Vorstecktute, aus deren vorderer Oeffnung ein kleiner Theil Zinkoxyd nach aussen entweicht. Dieser Oeffnung entströmen auch die aus der angefeuchteten Beschickung und aus ihren Kohlen sich entwickelnden Wasserdämpfe, späterhin die bei der Reduction sich bildenden Gase. Diese letzteren bestehen, wie neuerdings F. Fischer (Jahresbericht 1880, S. 186) durch Analysen der den Röhren und Muffeln der Zinköfen entnommenen Gase nachgewiesen hat, kurz vor Beginn der Destillation aus 15,58 Proc. Kohlensäure, 38,52 Proc. Kohlenoxyd, ferner Methan, Wasserstoff und einer Spur von Stickstoff, dagegen während des Destillationsprocesses aus

1) Jahrb. für Berg- und Hüttenwesen in Sachsen 1881 p. *1.

92 bis 98 Proc. Kohlenoxyd und kleinen Mengen von Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff. Ein Theil der Dämpfe und Gase geht aber auch durch die Muffelwandungen hindurch. Dies folgt auch daraus, dass sich auf den äusseren Flächen der Muffeln oft emailartige Ueberzüge und wohl auch Krystallgruppen von Zinkoxyd bilden, welches letztere durch die Einwirkung oxydirender Ofengase auf die entweichenden Zinkdämpfe entsteht. Die Zusammensetzung einer derartigen Kruste entsprach der Formel $ZnSiO_3$ (oder ZnO, SiO_2). Nach etwa 14tägigem Gebrauch beginnt nun die Thonmasse der Muffeln sich allmählich blau zu färben, so dass sie beim Auswechseln der Muffeln oft tief blau erscheint. Dieses Blauwerden der Zinkmuffeln ist nun nach den Untersuchungen der Verfasser in der Bildung blauer Zinkspinelle begründet; die tiefblauen Zinkmuffeln von Freiberg enthielten 19,3 bis 33,5 Proc., die von Bensberg 29,2 bis 32,6 Proc. Zinkspinell folgender Zusammensetzung:

	Freiberg	Bensberg
ZnO . . .	42,60	43,74
FeO . . .	1,12	0,73
Al_2O_3 . . .	55,61	55,43
	99,33	99,90

Die umfassenden Versuche der Verfasser geben nun für diese Erscheinung folgende Erklärung. Die porösen Muffeln, welche durch Zusammenfritten eines Gemenges von Thon und Chamottebrocken hergestellt sind, werden 4 bis 6 Wochen lang einer Temperatur von etwa 1300° ausgesetzt, gleichzeitig von Zink- und Wasserdampf, Kohlensäure und Kohlenoxyd durchzogen. Obgleich die gefrittete Masse während dieses Vorganges in ihrer Gesammtheit starr bleibt und höchstens — wie dies die in den Chamottebröckchen zur Entwicklung gelangten Blasen beweisen — stellenweise erweicht wird, wandelt sie sich dennoch nahezu vollständig zu einem krystallinischen Gemenge von Zinkspinell und Tridymit um. Ausserdem bilden sich noch geringe Mengen eines im Wesentlichen aus Zinksilicat bestehenden Gasflusses, welcher in die Schwindrisse und in die zwischen jenem krystallinischen Gemenge verbleibenden Zwischenräume eindringt und hierbei entweder einen Theil der gebildeten Produkte, oder die zu ihrer Bildung nothwendigen Elemente auflöst, um sie bei der schliesslichen Erkaltung in Form von Krystallen wieder abzuscheiden. Die Chamottebröckchen, welche von grösserer Widerstandsfähigkeit als der Thon sind, werden wenigstens an ihren Aussenrändern und an den Wandungen der in ihrer Masse sich bildenden Poren und Kanäle, die von Dämpfen durchströmt werden, in Zinkspinell und Tridymit umgewandelt. Die nicht minder widerstandsfähigen Quarzkörnchen, welche dem Thone beigemengt waren, erleiden an ihrer Oberfläche eine moleculare Umlagerung zu Tridymit. Ferner entsteht durch Zusammenschmelzen der Beschickung mit der Masse der Thongefässe Zinksilicat, welches theils auf der Innenseite der letzteren blasige Krusten von krystallinischer Structur bildet,

anderntheils in die Muffeln selbst eindringt, um inmitten derselben Krystallansiedlungen zu bilden.

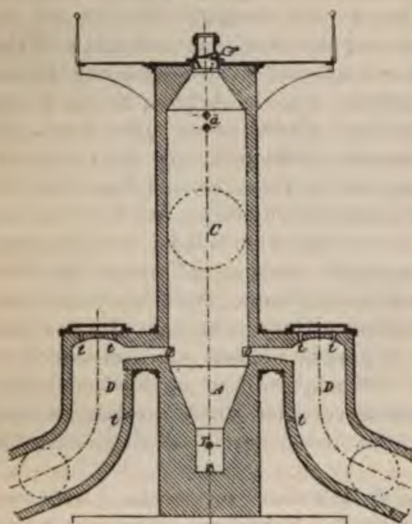
J. Binon[1]) sieht die von F. Fischer (Jahresber. 1880, S. 186) ausgeführten Analysen der Retortengase als Bestätigung seiner Ansicht an, dass die Reduction des Zinkoxydes durch die Kohle selbst erfolge nach der Gleichung $ZnO + C = Zn + CO$. Es erscheine demnach vortheilhaft, nach dem von Binon und Grandfils (D. R. P. Nr. 8703) angegebenen Verfahren aus der Mischung von Erz und Reductionskohle durch Zufügung einer gewissen Menge trockenen Theers unter Erhitzung einen Teig anzurühren und eine Art von Ziegel herzustellen, welcher sich nach Form und Gestalt dem Querschnitt der Muffeln anschliesst. — Dies Verfahren würde sich, wie Kosmann[2]) meint, namentlich bei Verhüttung der feineren Korngrössen aus der Aufbereitung und den ärmeren Schlämmen empfehlen und auch ermöglichen, als Reductionskohle nicht nur grobkörnige Zünder, sondern feine Kokslösche zu verwenden; man vermeide diese staubförmigen Materialien aus demselben Grunde, wie beim Hochofen, weil in der dichten Beschickungssäule die sich entwickelnden Gase nicht empordringen und daher zum Sprengen der Muffeln beitragen können. Es sei jedoch zu befürchten, dass sich der Theer verflüchtige, sich im Vorsteckballon verdichte und den Zinkstaub verschmiere, dass ferner die Beschickung in den ursprünglichen Staub zerfalle und dadurch die Agglomeration ihren Werth verliere.

Zink und Zinkweiss lässt H. Harmet in Denain, Frankreich (*D. R. P. Nr. 11,197) in Schachtöfen herstellen. Die vorher gerösteten Erze, die Zuschläge und das Brennmaterial werden in geeigneten Mengen mit Hilfe eines Aufgebetrichters in die Mitte des Schachtes *C* (Fig. 10) eingebracht; der Trichter ist zur Vermeidung von Gasverlusten mit doppelten Verschlüssen versehen. Man regelt die Menge des zugeführten Brennmaterials und des Windes durch die oberen Düsen *a* dergestalt, dass man unten im Schachte eine vollständige Reduction erzielt und dass der unumgänglich nöthige Ueberschuss von Brennmaterial erhalten bleibt, durch welchen im Gestell *A* die zur Verflüchtigung nöthige Temperatur erzielt werden soll. Beim Verlassen des Schachtes begegnet die niedergehende Masse den aus dem Gestell *A* aufsteigenden gasförmigen Produkten. Alle verflüchtigten Stoffe, einschliesslich des metallischen Zinkes, werden mit fortgerissen und durch die Oeffnungen *o* abgeführt; die festen Massen dagegen sinken herab und gelangen vor die Düse *T*, wo die Beschickung unter vollständiger Verbrennung des Brennmaterials geschmolzen wird. Wenn nur die Fabrikation von Zinkweiss bezweckt wird, so kann man ohne Nachtheil die Höhe des Gestelles dahin verringern, dass man die Oeffnungen *o* der Oxydationszone der unteren Düse *T* näher bringt. Bei

1) Revue univers. 10 p. 161.
2) Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1881 p. 190.

ihrem Austritt aus den Oeffnungen *o* bestehen die fortgeführten Stoffe der Hauptsache nach aus Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Zinkdämpfen und verschiedenen Staubmassen, die schon etwas Zinkweiss enthalten, wenn die Herddüsen *T* den Gasentweichungsöffnungen sehr nahe sind.

Fig. 10.

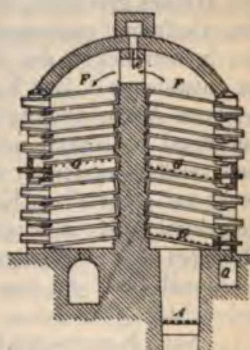


Jede Oeffnung *o* führt in eine grosse Heizkammer *D*, die mit feuerfesten Steinen ausgesetzt ist und in der durch mehrere in verschiedenen Richtungen einmündende Düsen *t* vorzugsweise kalte und feuchte Luft zur Verbrennung des Zinkes und des Kohlenoxydes unter genügendem Drucke eingeführt wird, um die Produkte fortzuführen und in gewöhnlichen Kammern abzulagern. Der Druck im Innern des Ofens, in den Leitungen und den Ablagerungskammern ist gross genug, um die gasförmigen Produkte durch die Leinensäcke hindurch zu treiben, mit denen die Ablagerungskammern abgeschlossen sind, ohne dass man hierzu noch Gebläse zu Hilfe nehmen muss. Zur Darstellung von metallischem Zink ist eine Vergrösserung der Höhe des Gestelles *A* erforderlich, damit die Gasableitungsöffnungen *o* von der Oxydationszone, welche die Düsen *T* im Herde umgibt, durch eine reducirende Zone getrennt werden und die Ableitung bei sehr hoher Temperatur vor sich geht. Die verflüchtigten Produkte treten durch die Oeffnungen *o* aus, werden durch zwei lange cylindrische Kammern geleitet, welche mit Holzkohle gefüllt sind und in denen sich bei sehr hoher Temperatur die vollständige Umwandlung der Kohlensäure in Kohlenoxyd und die Reduction von Spuren von Zinkoxyd vollzieht, welche mit fortgerissen sein können. Durch Schürlöcher, welche gewöhnlich mit Lehmpfropfen verschlossen gehalten werden, kann man den unteren Theil des Brennmaterials öfters auflockern und die Schlacke in das Gestell abfliessen lassen. Der Gasdruck in diesen Kammern muss beträchtlicher als der atmosphärische Druck sein, damit jeder Luftzutritt verhindert wird. Die Temperatur wird durch den Strom der verflüchtigten Massen von selbst genügend hoch gehalten; letztere treten durch schräge Leitungen aus und gehen in den Condensator, welchem man mit Vortheil eine Ablagerungskammer anfügen kann. Hier wird das Zink von Kohlenoxyd getrennt, das sodann in Schmelzöfen oder in Regeneratoren Verwendung findet. —

Beim Schachtofen von A. Gillon[1]) mit geschlossener Gicht werden Erze, Reductionskohle und Brennstoff durch die Gicht mittels eines Trichters mit Doppelboden aufgegeben. Die Formen liegen oben im Ofen, Metalldämpfe und Verbrennungsgase gehen in den Schacht hinunter. Das Zink entfernt sich unter dem Einflusse des Druckes und der Abkühlung durch Oeffnungen am Boden, zu welchen geneigte Wände in Form von Rinnen führen, welche die Ofensohle bilden. Die entweichenden Gase können gesammelt, zur äusserlichen Erwärmung des Ofenobertheiles, zur Reduction, zur Kesselheizung oder zu jedem andern Zwecke benutzt werden. Der obere Ofentheil des Ofens soll möglichst heiss, der untere kalt gehalten werden (vergl. Jahresber. 1880, S. 176). — A. Spirek[2]) giebt eine kurze Uebersicht der bisherigen Versuche zur Gewinnung des Zinkes in Schachtöfen. — Der Lürmann'sche Ofen wird bei Holzessig besprochen.

E. Ch. Hegeler und F. W. Matthiessen[3]) beschreiben Neuerungen an Zinkdestilliröfen (Jahresber. 1880, S. 181), welche in mehreren unter einander verbundenen Retortenkammern zum Durchströmen der Feuergase mit Einlässen zur Luftzuführung bestehen. Sie verbinden eine Reihe Retortenkammern von vorzugsweise rohrartiger Gestalt, welche senkrecht, zickzackartig oder horizontal so angeordnet sind, dass die theilweise verbrannten Gase, welche vom Generator aus oder direkt von der Rostfeuerung zugeführt werden, diese Rohre entlang strömen, um vollständig verbrannt zu werden und die Retorten zu heizen. Die Gase werden ferner auf ihrem Wege die Retortenreihe oder die Kammern entlang dadurch noch weiter verbrannt, dass, wie bereits von Hauzeur (Jahresber. 1879, S. 246) empfohlen, Luft zwischen die Retorten oder in bestimmten Abständen der Länge der rohrartigen Kammern nach oder auf beide Arten eingeführt wird, so dass in der letzten Abtheilung oder in der Nähe des äusseren Endes der rohrartigen Kammern die Verbrennung dieser Gase vollständig erfolgt. Fig. 11 zeigt einen gewöhnlichen belgischen Ofen mit dieser Vorrichtung. Die Feuerungsgase von dem Roste A oder von einem mit einem Generator verbundenen Gaskanal treten unten in die Kammer F, wo sie einer gewissen Menge durch die unteren Luftretorten G und den Kanal Q zugeführten Luft begegnen, steigen weiter nach oben, wo sie von neuem Luft durch die zweiten Retorten G

Fig. 11.



1) Technolog. 1880 Nr. 142; Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 6.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. *324 und 335.
3) Dingl. Journ. 241 p. *60.

zugeführt erhalten, strömen nun bis unterhalb des Bogens und erhalten durch die Oeffnungen *e* eine fernere Menge Luft zugeführt. Von hier aus gehen die Gase nach unten durch die zweite Kammer *F*, wo bei *G* Luft zugeführt wird, gelangen von hier aus durch den Abflusskanal und hierauf nach dem Schornstein oder Heissluftapparat.

Eine neue Befeuerung der schlesischen Zinkdestillir-öfen durch seitliche Zuführung von Gas und Luft hat R. Lorenz in Lipine, Oberschlesien (*D. R. P. Nr. 10,010) angegeben. Das vom Generator durch Kanäle *a* (Fig. 12) kommende Gas geht von hier aus getheilt rechts und links durch die Kanäle *b* und *c* auf den Herd. Bei *d* und *e* trifft das Gas mit der durch die dort mündenden Düsen *f* und *g* eingeblasenen Luft zusammen; die gebildete Flamme wird nach der Mitte

Fig. 12.



des Herdes getrieben, trifft hier mit dem Strome der gegenüber liegenden Oeffnung zusammen, wird von diesem zurückgedrängt, um durch die in den Ecken der Stirnwände liegenden Abzugsöffnungen *h* und *i* zu entweichen. Zur Vorwärmung geht die von einem Gebläse eingetriebene Verbrennungsluft der Reihe nach in die zwischen Herd und Gaskanal horizontal und parallel neben einander liegenden Kanäle *q*, und verlässt letzteren, rechts und links sich theilend, durch die senkrecht auf *q* gestellten Kanäle *r* und *s*, um von dort in die mit dem Gas gemeinschaftlichen Austrittsöffnungen bei *f* und *g* zu gelangen. Zum Reinigen der Oeffnungen *d* und *e* sind Zugänge *v* und *w*, für den Gaskanal *a* ist die vom Gange *y* aus erreichbare Putzöffnung *x* angebracht [1]).

Nach Kosmann [2]) ist ein solcher Ofen auf der Silesiahütte ausgeführt und bewährt sich sehr gut. In Folge der in demselben herrschenden gleichmässigen Temperatur halten die Muffeln bis 42 Tage. Die

1) Dingl. Journ. 242 Heft 6.
2) Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1881 p. *184.

Leistungsfähigkeit des Ofens ist erhöht, weil wegen des Fortfalles des sonst in der Mitte des Herdes befindlichen Feuerschlitzes für die hier stehenden 6 Muffelpaare (jederseits 3) je um 15 Centim. längere Muffeln eingestellt werden können. Die Verbrennung ist so vollständig, dass aus den kurzen Essen über dem Ofen keine irgendwie rauchführende Flamme mehr austritt, sondern daselbst nur Rothglut erscheint, ein Ergebniss, was man mit den gewöhnlichen Unterwindöfen bisher nicht erreichen konnte.

Ein Haupt'scher Zinkmuffelofen (Jahresb. 1880 S. 173) ist nach Kosmann[1]) auf der Gräfl. Schaffgottsch'schen Godullahütte bei Station Morgenroth O/S. aufgestellt; der Gang desselben war bisher ein sehr guter und ergab 25 Proc. Kohlenersparniss gegen die sogen. Unterwindöfen, verlangte dagegen auch bessere d. h. gröbere Kohlensorten. Es stellte sich jedoch bald der Uebelstand ein, dass die den Mündungen der schrägen Gaszuführungskanäle g_I[2]) gegenüberliegende Wandseite der Schlackentasche ausbrannte, zu deren Ausfütterung der Ofen kaltgelegt und der Unterbau desselben aufgerissen werden musste. Die hiermit verbundenen Betriebsstörungen haben dazu geführt, den Ofen zu einem Unterwindofen umzubauen und von der Regeneration abzusehen. — Bezüglich des Zinkmuffelofens von A. Hering (Jahresbr. 1880 S. 174) bemerkt Kosmann, dass, so sehr mit dieser Construction die Aufgabe der ununterbrochenen Beschickung und Entleerung der Muffeln gelöst erscheinen mag, die praktische Ausführung derselben, welche bis jetzt nicht erfolgt ist, immerhin infolge der nunmehr geschaffenen Form der Muffel Bedenken erregen muss; es wird kaum möglich sein, eine widerstandsfähige Muffel anzufertigen, nachdem derselben der feste Halt in der Sohle und durch die Oeffnungen in dem Scheitel auch hier der Schluss genommen; wenn man ferner weiss, wie leicht in der Hitze sich die Seitenwände der Muffeln ausbauchen, so wird die Schwierigkeit einleuchten, den Anschluss der Muffeln über dem Schachte so abzudichten, dass bei der unvermeidlichen Bewegung der Muffelwände keine Zinkdämpfe entweichen. — Der Zinkofen von Binon und Grandfils[3]) (Jahresber. 1880 S. 176) entspricht dagegen auf den ersten Anschein allen Verheissungen, welche mit dem Betriebe stehender Retorten bis jetzt fast von jedem Zinkhüttenmann verbunden gedacht und anerkannt worden sind, nämlich: 1) die ununterbrochene Beschickung und Entleerung der Retorten ohne bedeutende Handlangerkosten und Vermeidung der grossen Belästigung für die Hüttenleute, welche gerade durch die beim Oeffnen der Zinkretorten austretenden Dämpfe leiden; 2) die Möglichkeit, bleiische Zinkerze verarbeiten zu können, weil durch die alsbaldige Aussaigerung des reducirten Bleies, welches am Boden gesammelt werden kann, der Zerstörung der Retorten vorgebeugt wird

1) Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1881 p. *183, 186, 187 und 191.
2) Dingl. Journ. 235 p. *280.
3) Dingl. Journ. 235 p. *222.

austretenden und an den Vorderseiten des Ofens aufsteigenden Dämpfe gehen unter je einen längs der Vorderseiten an der Oberkante des Ofens angebrachten Schirm, unterhalb dessen im Gemäuer ein offener Kanal aufgespart ist, in dem sich abermals Dämpfe niederschlagen; an den jederseitigen Schirm angeschlossen und über dem Kanal stehend erhebt sich eine Blechesse, welche über die First des Hüttengebäudes führt; jeder Doppelofen von 64 Muffeln trägt somit 4 solcher Essen. Nach längerer Versuchsperiode sind folgende Ergebnisse festgestellt: Ein Mehrausbringen von 0,375 Kilogrm. Zinkstaub von 80 Proc. Metallgehalt für den Doppelballon und 24 Stunden (in einzelnen Fällen bis zu 0,625 Kilogrm.); und von 1,5 Kilogrm. Zinkstaub in den Sammelkanälen für den Ofen (32 Muffeln) und 24 Stunden, zugleich mit einem Gehalt von 3 Proc. Cadmium; ferner täglich ein Minderverbrauch an Muffeln von etwa 0,20 Mk. Dies Ergebniss kommt gleich einem Mehrausbringen von 0,4 Proc. für den Ctr. verhütteten Galmei von 14 Proc. Zinkgehalt im Ausbringen (etwa 21 Proc. analytischen Zinkgehaltes), also im Ganzen eine Erhöhung des Metallausbringens um etwa 3 Proc. Während ein Ballon älterer Construktion 3,5 Mark kostete, kostet der Doppelballon 6,5 Mark, es bleiben aber von demselben stets der Boden mit Verschlusspelotte und das geschmiedete Austrittsröhrchen, sowie der vordere Sicherheitsdeckel benutzbar. — Die Vorrichtung zur Condensation von Zinkdämpfen von Kosmann[1]) (Jahresbericht 1879 S. 247) hat sich bei einem Versuche auf der Silesiahütte insofern nicht bewährt, als durch Undichtigkeiten der Ballons atmosphärische Luft eingesogen wurde, so dass Explosionen eintraten. — W. Martulik auf Kunigundehütte (D. R. P. Nr. 13,824) bringt unten an dem vor der Palm'schen Vorlage (Jahresbericht 1880 S. 185) befestigten senkrechten Ballon einen abnehmbaren Deckel an.

Zur Untersuchung des Rohzinkes werden nach O. Günther[2]) einzelne beliebige Platten bestimmt und wird jede derselben an zwei oder drei Stellen vollständig durchbohrt, wobei sämmtliche Späne zu sammeln sind. Für die Analyse übergiesst man von den gut gemischten Borspänen 100 Grm. (bei sehr unreinem Zink genügen schon 25) in einem etwa 1 Liter haltenden Kolben mit 100 Kubikcentim. destillirtem Wasser und fügt in stets kleiner werdenden Mengen reine Salzsäure zu, um eine sehr ruhige Auflösung zu bewirken. Es darf nur so viel Salzsäure zugesetzt werden, dass merkliche Mengen Zink ungelöst bleiben, wodurch Blei, Kupfer, Cadmium verhindert werden, sich aufzulösen oder wenigstens wieder ausgeschieden werden, wenn sie sich bei zu starkem Säurezusatz gelöst haben sollten. Der letzte Zusatz von Salzsäure wird bei gut geführter Auflösung am Ende des zweiten Tages geschehen. Man muss nun mindestens zwei weitere Tage ruhig stehen lassen, um ganz sicher sein zu können, dass sich nur Zink und Eisen in der Lösung

1) Dingl. Journ. 236 p. *250.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. 503.

befinden. Die Lösung wird filtrirt, der Rückstand ein oder zwei mal mit lauem Wasser umgeschwenkt, aber möglichst im Kolben zurückgelassen und das dem Filter Anhaftende nach dreimaligem Auswaschen vorsichtig mit Salpetersäure gelöst, das Filter darauf gut ausgewaschen. Das hierbei entstehende Waschwasser und die Salpetersäurelösung kommen zu dem Lösungsrückstande, welcher jetzt alles Blei, Kupfer, Cadmium mit wenig Zink enthält. Das vor der Auflösung erhaltene Waschwasser gehört zu der abfiltrirten Salzsäurelösung (*A*), welche den grössten Theil Zink und etwas Eisen enthält. Der Lösungsrückstand wird mit schwefelsäurefreier Salpetersäure völlig gelöst, die erhaltene Lösung zur Trockne eingedampft, der Verdampfungsrückstand mit Salpetersäure befeuchtet, mit Wasser aufgenommen, absitzen gelassen und abfiltrirt. Letzteres geschieht, um den Theil des Antimons, der nicht als Antimonwasserstoff fortgegangen ist, mit dem Salpetersäure-Lösungsrückstande (Sand, Schlacke, Koks u. dgl.) abzuscheiden. Der erhaltene Niederschlag ist natürlich auf Blei zu prüfen, da bei einem stark schwefelhaltigen Zink Bleisulfat ausgeschieden werden kann. Das Filtrat wird eingeengt, mit concentrirter Schwefelsäure in genügender Menge versetzt und so weit eingedampft, dass alle Salpetersäure verjagt ist. Nach dem Erkalten wird Wasser zugegeben, stehen gelassen und das abgeschiedene schwefelsaure Blei direkt zur Bestimmung des Bleies benutzt. Aus dem Filtrate fällt man mit Schwefelwasserstoff Kupfer und Cadmium, trennt und bestimmt sie auf bekannte Weise. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit und nachdem es mit dem Filtrate *A* vereinigt wurde, mit Salpetersäure oder Brom versetzt, um das Eisen zu oxydiren. Der heissen Flüssigkeit werden langsam kleine Portionen Ammoniak zugegeben und wird nach jedem Zusatz aufgekocht, um zunächst vollständig zu neutralisiren. Geringe weitere Zusätze erzeugen weisse Flocken, welche beim Kochen sich wieder lösen und dabei das Eisen ausscheiden. Es wird nun heiss filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das erste Filtrat ist sofort auf Eisen zu prüfen und nöthigenfalls zurückzugiessen und nach erneutem Ammoniakzusatz zu kochen, um das letzte Eisen zu fällen; grosser Ammoniaküberschuss ist zu verhüten, da derselbe eine Ausfällung von Zink bewirkt. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, und die erhaltene Lösung mit Ammoniak übersättigt, der Niederschlag aber zur Bestimmung des Eisens benutzt.

Zur Bestimmung des Schwefels, Antimons und Arsens löst man in einer Gasentwickelungsflasche 100 bis 25 Grm. von dem Probegute vorsichtig in verdünnter Schwefelsäure vollständig auf, zuletzt unter Zusatz von chemisch reinem Zink. Das entwickelte Gas leitet man zunächst durch eine Lösung von Cyancadmium in Cyankalium, welche allen Schwefel zurückhält, sodass er als Schwefelcadmium bestimmt werden kann. Das von Schwefelwasserstoff befreite Gas tritt in eine Lösung von salpetersaurem Silber; Arsenwasserstoff bewirkt hier eine Ausscheidung von metallischem Silber, Antimonwasserstoff von Antimon-

silber. Nach beendeter Auflösung wird unter leichtem Erwärmen des Lösungskolbens noch längere Zeit reiner Wasserstoff durchgeleitet, um alle zur Bestimmung nöthigen Gase in die Absorptionsflüssigkeiten zu treiben. Der Niederschlag in der Silberlösung wird in concentrirter Salpetersäure gelöst, zur Trockne eingedampft, der Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst, das ausgeschiedene antimonsaure Antimonoxyd auf einem Filter gesammelt und im Filtrate das Silber bestimmt. Das durch Arsen gefällte Silber erhält man durch Abziehen des ans Antimon gebundenen vom Gesammtsilber. —

Schwefelsaures Zink in wässeriger Lösung wird bis zu einer Concentration von etwa 2 Grm. auf 1 Liter Wasser durch Schwefelwasserstoff völlig in Schwefelzink verwandelt, so dass nur 2 Milligrm. Zink im Liter gelöst bleiben, entsprechend den Löslichkeitsverhältnissen des Schwefelzinkes in essigsaurem oder Schwefelammonium haltigem Wasser. Auf Grund dieser Thatsache empfiehlt L. Schneider[1]) folgendes Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Zinkes in seinen Erzen. 1 Grm. des getrockneten Erzes wird in einem kleinen Kolben mit langem Halse mit 10 Kubikcentim. concentrirter Schwefelsäure und, je nachdem es Galmei oder Blende ist, mit 1 oder 2 Kubikcentimeter concentrirter Salpetersäure erhitzt, bis weisse Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Nach dem Erkalten wird vorsichtig mit 70 Kubikcentim. Wasser verdünnt. Geröstete Erze, überhaupt solche, welche in Salpeter-Schwefelsäure nicht löslich sind, müssen vorerst in Salzsäure gelöst und dann mit Schwefelsäure abgedampft werden. In die heisse verdünnte Lösung wird nun ohne vorhergehende Filtration Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hierbei fällt Kupfer, Antimon und Arsen. Nach etwa 15 Minuten langem Einleiten wird zum Kochen erhitzt, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff wieder vertrieben ist. Bei dem oben angeführten Säuregehalt der Lösung fallen die Schwefelverbindungen der genannten Metalle frei von Zink und oxydiren sich, heiss gefällt, während des Auswaschens auf dem Filter nicht. Der Niederschlag, welcher aus den Schwefelmetallen, ferner aus schwefelsaurem Blei und der unlöslichen Gangart besteht, wird abfiltrirt und mit Schwefelsäure haltigem Wasser gewaschen. Das etwa 200 Kubikcentim. betragende Filtrat wird kochend heiss mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung neutralisirt, der gebildete Niederschlag mit einigen Tropfen Schwefelsäure wieder gelöst, mit kaltem Wasser auf 500 bis 600 Kubikcentimeter verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das gefällte Schwefelzink wird mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen sammt der Filterasche mit Schwefel gemengt und im Wasserstoffstrome geglüht. Das Glühen des Schwefelzinkes kann aber auch ohne Wasserstoff geschehen. Man mengt zu diesem Zweck das getrocknete Schwefelzink im Rose'schen Tiegel mit Schwefel, bedeckt denselben mit einem Platindeckel und erhitzt über der Gasflamme, welche den Boden des Tiegels

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 523.

umspült, so lange, bis die blaue Flamme, welche am Rande des Tiegels hervorschlägt, verschwindet. Wenn der Tiegel abgekühlt ist, nimmt man den Deckel weg. Derselbe zeigt sich blau angelaufen von zurückgehaltenem Schwefel, sobald die Operation gelungen ist. Sind dem Schwefelzink Papierfäserchen vom Filter beigemengt, so ist die Probe früher abzurösten, um diese zu verbrennen. Zumeist genügt ein einmaliges Schmelzen mit Schwefel, um die geröstete Masse wieder in Schwefelzink umzuwandeln. Die Bestimmung des Zinkes durch Wägung desselben als Schwefelzink liefert viel genauere Resultate als jene durch Titration, weshalb sie insbesondere in jenen Fällen vorzuziehen ist, in denen es sich um Schiedsproben handelt.

Wismuth und Antimon.

Nach Versuchen von Roberts[1]) ist das specifische Gewicht des flüssigen Wismuths im Mittel aus sechs Versuchen 10,055, während festes Wismuth eine Dichte von 9,82 hat. Aus den Versuchen ergiebt sich, dass Eisen beim Abkühlen vom flüssigen zum plastischen Zustande sich schnell bis auf 6 Proc. ausdehnt, sich dann aber zum festen Zustande um 7 Proc. zusammenzieht. Dagegen dehnt sich Wismuth beim Abkühlen vom flüssigen zum festen Zustande um etwa 2,35 Proc. aus.

Silbergehalt des käuflichen Wismuths. K. Schneider[2]) hat 2 Sorten bolivianisches Wismuth (I und II) und sächsisches Wismuth (III) untersucht:

	I	II	III	IV
Wismuth . .	99,053	99,069	99,390	99,830
Silber . .	0,083	0,621	0,188	0,075
Blei . . .	—	—	—	Spur
Kupfer . .	0,258	0,156	0,090	0,040
Eisen . . .	—	—	—	0,026
Antimon . .	0,559	—	—	—
Arsen . . .	—	—	0,255	—
Tellur . . .	—	0,140	—	—
Gold . . .	—	Spur	—	—

Von dem Raffinatwismuth der sächsischen Blaufarbenwerke (IV) stand ein ganzes Brod von 15 Kilogrm. zur Verfügung. Die obere Fläche des Brodes zeigte sich auf dem mittleren Theil mit zahlreichen Wülsten und Tropfen von hervorgedrungenem Wismuth bekleidet, welche enthielten:

Wismuth	98,878
Silber	0,437
Blei	0,665
	99,980

1) Phil. Mag. 11 p. 295.
2) Journ. f. prakt. Chemie 23 p. 75.

Es zeigt sich also hier die bemerkenswerthe Thatsache, dass der Bleigehalt, während er in dem Wismuthbrode selbst ein auf kaum bestimmbare Spuren beschränkter war, sich in dem an die Oberfläche gedrungenen Metall bis auf etwa $^2/_3$ Proc. concentrirt hatte. Aber auch der Silbergehalt erscheint bedeutend hinaufgerückt; er erhebt sich in den Wülsten und Tropfen bis auf beinahe das 6 fache von dem im Wismuthbrode beobachteten. Dass das am längsten im flüssigen Zustande verharrende Blei bezieh. Silber haltige Metall sich besonders in der obersten Schicht ansammelt, dürfte sich daraus erklären, dass dasselbe nicht nur specifisch leichter, sondern allem Anschein nach auch leichter schmelzbar ist als reines Wismuth. Denn es ist ersichtlich, dass in dem Maasse, wie sich die Krystallisation des Wismuths vom Boden und von den Seitenwänden der Form aus weiter und weiter ausbreitet, das leichtere und früher schmelzbare, Blei und Silber haltige Metall mehr und mehr in der Richtung nach oben zurückgedrängt werden müsse. Die Folge davon ist, dass sich dasselbe allmählich in der Oberflächenschicht ansammelt, von wo es schliesslich, während seiner eigenen mit Ausdehnung verbundenen Erstarrung zum Theil an die Oberfläche hervordringt.

Von Cl. Winkler[1]) wurden 600 Grm. Wismuth mit 2,16 Proc. Silbergehalt der Krystallisation unterworfen und diese mit den erhaltenen Produkten noch mehrfach fortgesetzt. Es ergab sich, dass der Krystallanschuss durchweg an Silber ärmer ausfällt als die Mutterlauge und dass in Folge dessen eine wenn auch mangelhafte Trennung beider Metalle erreicht wurde, da der Silbergehalt der Krystalle 1,90 Proc., derjenige der Mutterlauge 2,57 Proc. betrug, nachdem eine 7malige Umkrystallisation vorausgegangen war. Es wurden nun auf dem sächsischen Blaufarbenwerke Pfannenstiel 125 Kilogrm. Wismuth mit 0,101 Proc. Silber in einer eisernen, mit Stichöffnung versehenen Schüssel eingeschmolzen, worauf man das Metall so weit erkalten liess, dass die Krystallisation bis zur Bildung einer nur noch schwierig eindrückbaren Decke vorzuschreiten vermochte. Hierauf wurde der flüssig gebliebene Theil abgestochen und das gleiche Verfahren mit beiden Krystallisationsprodukten wiederholt. Es entstand hierbei durch Gekrätzbildung ein kleiner Abgang, der unberücksichtigt gelassen werden musste. Der Silbergehalt der ausgebrachten Krystalle stellte sich im Durchschnitt auf 0,068 Proc., derjenige der Mutterlauge auf 0,131 Proc., und es sind, wenn man die erhaltenen Mengen beider in Rücksicht zieht und die obwaltenden Gehaltsdifferenzen ausser Betracht lässt, vom Silbergehalte des angewendeten Wismuths 21,8 Proc. in die Krystalle und 78,2 Proc. in die Mutterlauge übergegangen. Die Beobachtungen von R. Schneider sind demnach richtig. Sie haben aber ausserdem eine praktische Bedeutung, indem sie darthun, dass Silber haltiges Wismuth, der bisherigen A[illegible] entgegen, sich auf dem Wege des Pattinsonirens entsilbern

[1]) [illegible]ür prakt. Chemie 23 p. 298.

ssen muss und dass diese Entsilberung sich verhältnissmässig leicht, ja öglicherweise leichter vollzieht, als dies beim Blei der Fall ist. Trotzem erscheint es beim Werthe des Wismuths und der Nothwendigkeit, ihr beträchtliche Metallmengen der Krystallisation zu unterwerfen, aglich, ob man den Pattinson-Process jemals auf die Entsilberung des Vismuths anwenden wird. —

Das Punnauer Antimonbergwerk bei Michaelsberg in Böhmen espricht J. Schwarz[1]), — E. T. Cox[2]) die Antimonoxydgänge in Mexiko, — Ch. E. Waite[3]) untersuchte die Antimonerze in Arkansas; dortiger Antimonglanz hatte z. B. folgende Zusammensetzung:

Antimon	71,22
Schwefel	28,51
Kupfer	0,05
Wismuth	0,11
Eisen	0,24
Kieselsäure	0,50
Silber und Arsen . . .	Spur
	100,63

Metalllegirungen und schützende Ueberzüge auf Metalle.

Der Gasflammofen von W. Hope und R. S. Ripley in London (*D. R. P. Nr. 12,211) ist mit einem Schmelzherd versehen, auf welchem mittels der durch Düsen zugeführten Gase die Beschickung geschmolzen wird; die geschmolzene Beschickung kann vom Schmelzherde aus in einen Graphittiegel abgelassen werden. Die Verbrennungsprodukte gelangen von dem Herde nach diesem Tiegel, umspülen denselben von aussen und gelangen schliesslich in den Schornstein. — Einen Flammofen mit zwei Feuerungen zum Schmelzen von Metalllegirungen beschreibt A. Rupert in Nippes bei Köln (*D. R. P. Nr. 12,499). Auf dem Schmelzraumboden L (Figur 14 und 15) der Trichteröffnung O gegenüber befindet sich eine kleine Erhöhung Q, auf welcher sich das durch den Trichter etwa einfallende Metall bis zu seiner vollständigen Schmelzung lagern soll. Der Schmelzraum wird von den beiden Feuerungen H durch die in den beiden Feuerbrücken n liegenden eisernen Platten u, welche in einer mittels Hammer und Keil eingetriebenen Chamottemörtelschicht eingeschlossen sind, abgesperrt und dadurch das Eindringen der flüssigen Metalllegirung durch die Fugen der Chamottesteine in die Feuerungen verhütet. — Zur Inbetriebsetzung des Ofens werden die Feuerungsräume von J aus bis unter ihre Decken mit gutem Schmelzkoks gefüllt und dieselben mittels Gebläse von den Röhren x aus angeblasen. Während des Anblasens bleiben die Regulieröffnung R, der Trichter O mit Flammenkanal P und das Abstichloch e

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. *595 und 618.
2) Engineering 30 p. 238.
3) Engin. Mining Journ. 31 p. 146.

Es zeigt sich also hier die bemerkenswert Bleigehalt, während er in dem Wismuthbrod stimmbare Spuren beschränkter war, sich in d drungenen Metall bis auf etwa $^{2}/_{3}$ Proc. con der Silbergehalt erscheint bedeutend hinau den Wülsten und Tropfen bis auf beinahe muthbrode beobachteten. Dass das am l verharrende Blei bezieh. Silber haltige obersten Schicht ansammelt, dürfte sich nicht nur specifisch leichter, sondern a schmelzbar ist als reines Wismuth. D Maasse, wie sich die Krystallisation den Seitenwänden der Form aus leichtere und früher schmelzbare und mehr in der Richtung nach Die Folge davon ist, dass sich schicht ansammelt, von wo es Ausdehnung verbundenen Ersta vordringt.

Von Cl. Winkler[1] Silbergehalt der Krystallis Produkten noch mehrfach anschuss durchweg an Sil in Folge dessen eine wer erreicht wurde, da der Si der Mutterlauge 2,57 Pr sation vorausgegangen farbenwerke Pfannenst in einer eisernen, mit worauf man das Met bis zur Bildung ein schreiten vermocht stochen und das gl wiederholt. Es gang, der un der ausgebra derjenige de erhaltenen M haltsdiffere deten Wi Mutter sind dem deutung. Annahm

1

...chtschliesse ...icken mit ... weisswarm ...anz voll ange ...tropfen geschl ... Metall gefüllt. ... Aufgebetrichter ...me, bringt das

Fig. 15.



...melzen und wärmt das h ... Feuer bildet demnach ... Feuers sucht ihren Au ... Zweck, das geschmolzene M ...halten. Sobald das Metall ... und werden die zur Legi ... Aufgebetrichter in den ... eine vorher rothwarm angewä ... Aufgebetrichter, rührt die ... damit sie sich innig verbinden, ... Metall noch einige Minuten ... Abstichloch mit einer gewöhnlic ... eiserne Pfanne, welche mit e ... Graphit ausgeschmiert ist und vor il ...öffnung R des Ofens weissw ... dieser Pfanne trägt man das flüs ... vergossen werden soll.

...peraturen zum Schmelzen von Pla ... bisher das Knallgasgebläse und ... nach C. W. Siemens[1]) jetz ... zur Erzeugung von Gussstahl — ... Bei Anwendung des Offe

…bis 15 Tonnen schmiedbaren Eisens, …er anderen mit demselben verbundenen …de des Schmelzofens, in einem vollständig …emperatur beobachten, welche nicht viel …nkt des Platins ist. Es möge hierbei be…ige Baumaterial, welches einer solchen Hitze …kstein ist, der aus 98,5 Kieselsäure und aus …mit nur Spuren von Eisen und Kalk, welche die …mmengesetzt ist. Die durch beide Feuerungen …tur ist begrenzt durch die Dissociation der Kohlen…rdampfes welche nach Ste. Claire Deville und …00 bis 2800⁰ eintritt. Aber lange, ehe dieser äusserste …worden ist, wird die Verbrennung so träge, dass die Ver…me durch Strahlung der Erzeugung von Wärme durch Ver…des Gleichgewicht halten und eine weitere Zunahme der …r verhindern.

…ist daher der elektrische Lichtbogen, nach dem wir …chen müssen, um eine den Punkt der Dissociation der Ver…gsprodukte übersteigende Temperatur zu erhalten, und es fehlt …That nicht an Nachweisen darüber, dass der elektrische Licht…sehr frühzeitig zur Hervorrufung von Erscheinungen Anwendung …n hat, welche die äusserste Steigerung der Temperatur verursacht. …im Jahre 1807 gelang es Davy, Potasche vermittels des …s einer Wollaston'schen Batterie von 400 Elementen zu zersetzen, …selbe Forscher überraschte 1810 die Mitglieder der Royal In…n durch die Pracht der zwischen Kohlenspitzen unter Anwendung …nlichen Mittels hervorgebrachten elektrischen Bogens. Magneto…sche und dynamo-elektrische Ströme setzen uns jetzt in den Stand, …ktrischen Bogen viel leichter und billiger zu erzeugen, als dies …t Davy's der Fall war. Dewar zeigte kürzlich, dass in seinem …hre oder Schmelztiegel viele von den Metallen einen gasförmigen …d annehmen, wie es sich durch die Umkehr der Linien in seinem …um zum Beweise dessen kund giebt, dass eine Temperatur erreicht … die nicht viel geringer ist als diejenige der Sonne. Siemens …dass der elektrische Bogen nicht nur im Focus oder in einem der…eschränkten Raume eine sehr hohe Temperatur zu erzeugen im … ist, sondern dass er auch grössere solche Wirkungen mit einem …chsweise geringen Kraftaufwande hervorbringt, welche die An…ng desselben in den Gewerben zum Schmelzen von Platin, Iridium, …nd Eisen oder zur Hervorbringung von solchen Reactionen oder …zungen werthvoll machen wird, die zu ihrer Vollendung einen …ven Hitzegrad und die Abwesenheit der mit der Verbrennung von …stoffhaltigem Material in Oefen unvermeidlich verbundenen stören…influsse erfordern. Der Apparat, welchen er zur elektrischen …tzung solchen Materials, wie Eisen oder Platin, anwendet, ist in …chfolgenden Figur 16 dargestellt. Derselbe besteht aus einem ge-

geöffnet, [illegible] oder anderm seh
Chamott[illegible] auf einem Dreifusse
geöffnet [illegible] unter Ausfüllung des
geblasen [illegible] mit einem andern
dann [illegible] Boden des Schmelztiege
und de[illegible] von Eisen, Platin oder
Flamme [illegible] gebraucht wird, e
in den [illegible] ist ebenfalls durchbohrt
[illegible] welche womöglich ein
[illegible] beträchtlichen Abm



Fig. 17.



[illegible] Ende *A* eines in der Mitte unte
[illegible] Elektrode durch einen aus Kup
[illegible] der Elektricität hergestellten
[illegible] Ende *B* des Balkens ein hohler
[illegible] welcher sich vertikal in eine
[illegible] einen Gesammtwiderstand von
[illegible] Durch ein Lauf- oder Gleichge
[illegible] nach der Drahtspule hin liegenden
[illegible] dass es die magnetische Kraft, mit
[illegible] in die Solenoidrolle *S* hineingezogen wi
[illegible] Drahtspule ist mit dem positiven, das
[illegible] elektrischen Bogens verbunden.
[illegible] so ist die Kraft, mit der sie
[illegible] der elektromotorischen Kraft z
[illegible] anderen Worten dem Widerstande d

n Bogens selbst proportional. Der Widerstand des Bogens wird h nach Belieben bestimmt und innerhalb der Grenzen, welche die uelle zulässt, festgestellt, dass man das Gewicht auf dem Balken iebt. Vergrössert sich aus irgend welcher Ursache der Wider-des Bogens, so gewinnt der durch die Drahtspule gehende Strom ft, die magnetische Anziehung überwindet das entgegenwirkende ht und verursacht dadurch, dass die negative Elektrode tiefer in hmelztiegel eintaucht, während, wenn der Widerstand unter die echte Grenze sinkt, das Gewicht den Eisencylinder in die Spule treibt, wodurch sich die Länge des Bogens so lange vergrössert, Gleichgewicht zwischen den wirkenden Kräften wieder hergestellt ersuche mit langen Drahtspulen haben gezeigt, dass innerhalb Bewegung von mehreren Zollen, d. h. innerhalb derjenigen Gren-o der Cylinder eben in die Rolle eingetreten ist, bis zum Punkte, etwas über die halbe Eintauchung in dieselbe hinausgelangt ist, ziehungskraft auf den Eisencylinder nur in einem ganz geringen veränderlich ist, welcher Umstand eine nahezu gleichmässige ng auf den Boden innerhalb mehrerer Zolle ermöglicht. Die 7 (S. 126) stellt die anziehende Wirkung einer solchen Draht-uf ihren Eisenkern dar; die Abscissen sind die Tiefen der Ein-ung des obersten Endes des Eisenkernes in Millimetern, die Ordi-die Anziehungskraft in Grammen. Diese automatische Regulirung gens ist für die Erlangung vortheilhafter Ergebnisse der elektri-Schmelzung von grosser Wichtigkeit, ohne dieselbe würde der stand des Bogens ausserordentlich schnell mit der Zunahme der eratur der erhitzten Atmosphäre im Schmelztiegel abnehmen, und rde dann in der dynamo-elektrischen Maschine zum Nachtheil des ischen Schmelzofens Wärme erzeugt werden. Andererseits würde ötzliche Abnahme des elektrischen Widerstandes des unter Schmel-befindlichen Materials eine plötzliche Vergrösserung des Wider-es des Bogens, wahrscheinlich ein Erlöschen des letzteren ver-hen, wenn diese selbstregulirende Wirkung nicht stattfände. Eine e wichtige Bedingung des Erfolges der elektrischen Schmelzung ht darin, dass das zu schmelzende Material den positiven Pol des rischen Bogens bildet. Es ist ja bekannt, dass es der positive Pol n dem die Wärme hauptsächlich erzeugt wird, und es findet die elzung des den positiven Pol bildenden Materials sogar statt, ehe Schmelztiegel selbst zu demselben Grade erhitzt ist. Diese An-ung ist natürlich nur auf das Schmelzen von Metallen und anderen rischen Leitern, wie Metalloxyden, anwendbar, welche meistentheils aterialien sind, die in metallurgischen Verfahren behandelt werden. Behandlung von nichtleitenden Erden oder von Gasen wird es noth-ig, für einen nicht zerstörbaren positiven Pol zu sorgen, etwa für solchen aus Platin oder Iridium, der indessen selbst der Schmel-unterworfen sein und einen kleinen Teich am Boden des Schmelz-s bilden kann. In einem solchen elektrischen Schmelzofen wird

natürlich einige Zeit gebraucht, um die Temperatur des Schmelztiegels selbst bis auf einen beträchtlichen Grad zu bringen, aber es ist überraschend, wie schnell eine Anhäufung von Hitze stattfindet. Beim Arbeiten mit einer modificirten mittelgrossen Dynamo-Maschine, die im Stande ist, einen Strom von 36 Weberschen Einheiten mit einem Aufwande von 4 Pferdestärken Kraft zu erzeugen, und welche bei ihrer Benutzung zur Beleuchtung ein Licht von 6000 Kerzenstärken hervorbringt, findet Siemens, dass ein in nicht leitendem Material eingesetzter Schmelztiegel von ungefähr 20 Centim. Tiefe in weniger als einer Viertelstunde auf Weissglühhitze gebracht wird und dass die Schmelzung eines Kilogramms Stahl in einer weiteren Viertelstunde bewirkt wird, während nachfolgende Schmelzungen in etwas kleineren Zeiträumen gemacht werden. Durch Anwendung eines Poles von dichter Kohle kann die sonst rein chemische Reaction, welche man zur Ausführung zu bringen beabsichtigt, durch die Loslösung von Kohlentheilchen von der Elektrode gestört werden; wenn auch die Aufzehrung des negativen Poles in einer vollständig neutralen Atmosphäre ausserordentlich langsam vor sich geht, kann es doch nothwendig werden, an seine Stelle einen solchen negativen Pol zu setzen, welcher keine Substanz an den Bogen abgiebt. Siemens hat für diesen Zweck einen Wasserpol, oder ein Rohr von Kupfer angewendet, durch welches ein Abkühlungsstrom von Wasser fliessen gelassen wird. Derselbe besteht einfach aus einem steifen Kupfercylinder, der am unteren Ende geschlossen ist und ein inneres, bis nahe zum Boden reichendes, zur Einführung eines Wasserstrahles dienendes Rohr enthält. Das Wasser tritt dabei durch biegsame Gummirohre ein und aus. Da diese Rohre aus einem nicht leitenden Materiale von geringem Querschnitte bestehen, ist der Verlust an Strom von dem Pole zum Wasserbehälter so gering, dass er ganz vernachlässigt werden kann. Auf der andern Seite wird bei Benutzung des Wasserpoles etwas Verlust an Wärme durch Ueberleitung verursacht, aber dieser Verlust verringert sich mit steigender Hitze des Schmelzofens um so mehr, als der Bogen länger wird und der Pol mehr und mehr sich in den Deckel des Schmelztiegels zurückzieht.

Die dynamo-elektrische Maschine, welche 4,25 Pferdestärken Kraft oder 3,17 Ergtens in der Sekunde verbraucht, schickt einen Strom von 40,5 Weberschen Einheiten durch die Einheit elektrischen Widerstandes. Wenn man den Widerstand durch einen Bogen ersetzt, der durch das Ausgleichgewicht constant auf 37,8 Voltaschen Einheiten elektromotorischer Kraft gehalten wird, so fliesst derselbe Strom im Kreise. Bei Vernachlässigung der Verbindungsdrähte wird in dem Bogen eine Arbeit entwickelt von: $1531{,}2 \times 10^{7}$ ergs. in der Sekunde $= 9187{,}2 \times 10^{8}$ ergs. in der Minute oder $= 1378{,}1 \times 10^{10}$ ergs. in 15 Minuten $= 32{,}8 \times 10^{4}$ Grm. Wassergradeinheiten Wärme. Angenommen, Stahl habe dieselbe specifische Wärme wie Eisen, d. i. $0{,}1040 \times 0{,}000144$ t^0 bei t^0, und der Schmelzpunkt des Stahls sei 1800°, so würden 420,5 Wärmeeinheiten aufgewendet werden müssen, um den Stahl auf diese

Temperatur zu bringen. Wird weiter die latente Wärme des Stahls beim Schmelzen zu 29,5 Einheiten angenommen, so würde es roh gerechnet 450 Einheiten bedürfen, um 1 Gramm oder 225,000 Einheiten um 0,5 Kilogrm. Stahl zu schmelzen, d. h. ungefähr $^2/_3$ der im Schmelztiegel erzeugten Hitze und ungefähr $^1/_3$ der wirklich aufgewendeten Kraft. Eine gute Dampfmaschine mit Expansion und Condensation verwandelt die der Kohle innewohnende Wärmeleistung mit einem Verlust von über 80 Proc. in mechanische Arbeit, oder es werden mit anderen Worten von den 7000 Einheiten, welche einem Gramm gewöhnlicher Kohle innewohnen, nur der sechste Theil in der Maschine als Arbeit wiedergegeben. Es folgt hieraus, dass der Nutzeffekt, welcher im elektrischen Schmelzofen erreicht werden kann, $^1/_3 \times {}^1/_6 = {}^1/_{18}$ derjenigen Wärmeleitung ist, welche dem unter dem Kessel der Maschine verbrauchten Brennmateriale innewohnt. Um 1 Gramm Stahl im elektrischen Schmelzofen zu schmelzen, sind daher $450 \times 18 = 8100$ Einheiten erforderlich, was innerhalb eines Bruchtheiles derjenigen Wärmemenge gleich kommt, welche in 1 Gramm reiner Kohle enthalten ist. Es ergiebt sich aus dieser Rechnung, dass beim Gebrauche einer dynamoelektrischen Maschine, welche durch eine Dampfmaschine getrieben wird, theoretisch betrachtet ein Kilogrm. Kohle nahezu ein Kilogrm. Gussstahl schmelzen kann. Um 1 Tonne Stahl in Schmelztiegeln, in dem in Sheffield benutzten gewöhnlichen Gebläseofen zu schmelzen, werden $2^1/_2$ bis 3 Tonnen bester Durhamkoks gebraucht. Dieselbe Wirkung wird mit einer Tonne Kohle erzeugt, wenn die Schmelztiegel im Regenerativgasofen erhitzt werden, während, um grosse Mengen Gussstahls im offenen Herde desselben Ofens zu erzeugen, 12 Centner Kohle zur Gewinnung einer Tonne Stahl genügen. Der elektrische Schmelzofen darf daher für ökonomischer als der gewöhnliche Gebläseofen betrachtet werden und würde unter Berücksichtigung einiger zufälligen, nicht mit in Rechnung gebrachten Verluste, was die Oekonomie an Brennmaterial anbelangt, beinahe der des Regenerativgasofens gleich kommen.

Es sprechen indessen noch die folgenden Vortheile zu Gunsten des Verfahrens: 1) Dass der erreichbare Hitzegrad theoretisch unbegrenzt ist. 2) Dass die Schmelzung in einer vollkommen neutralen Atmosphäre vor sich geht. 3) Dass das Verfahren im Laboratorium ohne viel Vorbereitung und unter dem Auge des Beobachters vorgenommen werden kann. 4) Dass bei Benutzung der gewöhnlichen schwer schmelzbaren Materialien die praktisch erreichbare Grenze der Hitze sehr hoch liegt, da im elektrischen Schmelzofen das schmelzende Material eine höhere Temperatur als der Schmelztiegel selbst hat, während im gewöhnlichen Verfahren die Temperatur des Schmelztiegels diejenige des darin geschmolzenen Materials übersteigt. Ohne dass darauf Anspruch zu machen ist, dass der elektrische Schmelzofen im Stande sei, andere Schmelzöfen für die gewöhnlichen Zwecke zu verdrängen, werden ihn die oben bezeichneten Vortheile, wie Verf. glaubt, zu einem zweckmässigen Hülfsmittel machen, um chemische Reactionen der verschieden-

sten Art bei Temperaturen und unter Umständen vorzunehmen, deren Gewinnung bisher unmöglich war.

Zur Herstellung von Aluminiumbronze überzieht J. Webster in Edgbaston, Grossbritannien (D. R. P. Nr. 11,577) Kupferblech elektrolytisch mit 1 bis 10 Proc. Aluminium, um es dann mit 1 Proc. der folgenden Legirung zusammengeschmolzen zu Schiffsbekleidungen u. dgl. zu verwenden. Zur Herstellung dieser zweiten Legirung schmilzt man 20 Th. Nickel und 2 Th. Kupfer unter einer Kohlenpulverschicht zusammen, setzt dann noch 18 Th. Kupfer hinzu, rührt mit einem Thonstab um, fügt 53 Thl. Zinn und schliesslich 7 Th. Aluminium hinzu und giesst die dünnflüssig gemachte Lösung in Barren. — Während nach Ernst[1]) für Bleche und Röhren gewöhnlich reines Aluminium genommen wird, verwendet man für Gussstücke Legirungen mit 4 bis 6 Proc. Silber. In Wien erzeugt die Firma C. Falk u. Comp. Blattaluminium, welches in der Buchbinderei, Cartonnageindustrie, zu Leder- und Stoffpressungen u. dgl., dann statt des leichter nachdunkelnden Silbers zum Ueberzuge von Eisen- und Holzgegenständen, die der Einwirkung der Witterung ausgesetzt sind, wie Firmatafeln, Gitter, Statuen u. s. w., vielfache Verwendung findet. Seitdem Falk dieses Blattaluminium erzeugt, ist das Blattsilber nahezu ganz verdrängt worden, da ersteres hoch polirfähig ist und lange Zeit ohne Lacküberzug seinen Glanz beibehält. Gepulvertes Aluminium wird als Metallfarbe und Ueberzug von Gusswaaren vielfach gebraucht. Bronze aus Kupfer mit 7,5 Proc. Aluminium stimmt in Farbe und Glanz mit Gold überein.

Nach Davenport[2]) ist unterschwefligsaures Natrium das beste und billigste Reinigungsmittel für Silberzeug. Ein Läppchen oder eine Bürste mit der gesättigten Lösung des Salzes befeuchtet, reinigt selbst ohne Anwendung von Putzpulver stark oxydirte Silberflächen in wenigen Secunden.

Das Justiren der Münzplättchen bei Anwendung des elektrischen Stromes bespricht C. v. Ernst[3]). Verschiedene Uebelstände des Justirens mit Feile und durch Hobeln (Jahresber. 1880 S. 150) haben schon vor längerer Zeit die Münztechniker veranlasst, an Stelle der mechanischen Bearbeitung der Münzplättchen eine chemische Behandlung treten zu lassen, und war W. C. L. Dierick, früher Direktor der Pariser Münze der erste, welcher es 1859 versuchte, die übergewichtigen Münzplättchen in ein Bad entsprechend hergestellter Säure zu tauchen, welches nur eben so viel Metall lösen sollte, als nöthig war, um die zu schweren Münzplättchen auf ihr richtiges Gewicht zurückzuführen. Er wollte diesen Zweck durch blosses Eintauchen der Goldplatten in Königswasser erreichen, indem er ein Bad anwandte, welches aus 5 Th. Salpetersäure, 20 Th. Salzsäure und 15 bis 20 Th. Wasser besteht, je nachdem es die Platten mehr oder weniger

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 86.
2) Pharm. Centralhalle 1881 p. 311.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 376.

schnell angreifen soll. Die Methode scheint sich jedoch als praktisch nicht durchführbar erwiesen zu haben, denn sie fand keine weitere Verbreitung. W. Chandler Roberts, schlug nun schon 1870 vor, die übergewichtigen Münzplättchen, in Rollen übereinander gestellt, an ihrem Umfang der Wirkung eines angemessenen Lösungsmittels bei Anwendung einer Batterie auszusetzen. Die Plättchen sollten zuerst nach ihrem Gewichte in Klassen von untereinander möglichst gleichschweren Stücken gesichtet und diese dann abgesondert der erwähnten Behandlung unterworfen werden. Dementsprechend werden jetzt in den grossen Münzstätten zu Bombay und Calcutta die Münzplatten in einem mit Cyankalium gefüllten Holzgefäss so nebeneinander aufgestellt, dass sie sich stellenweise berühren. Zur Erzeugung des Stromes dient eine Siemens'sche dynamo-elektrische Maschine. Roberts hat nun dieselbe Methode zur Richtigstellung zu leichter Münzplatten empfohlen, welche bisher sämmtlich dem Tiegel übergeben und wieder eingeschmolzen werden mussten. Wohl hat W. Dierick schon 1859 vorgeschlagen, den zu leichten Münzplättchen das fehlende Metall auf galvanoplastischem Wege zuzuführen, doch ist dieses Verfahren nirgends zur Anwendung gekommen. In den indischen Münzen wird nun auf solche Platten genau das fehlende Metall in ähnlicher Weise niedergeschlagen und werden dieselben auf diesem Wege auf das gesetzliche Gewicht gebracht, indem von den zu schweren Münzplatten das Metall sofort auf die zu leichten übertragen wird. Zu diesem Zwecke werden zwei Apparate ähnlicher Art übereinander gestellt, jedoch so, dass sich die Silberplatten derselben nicht berühren. Der obere Apparat, dessen Silberplatte durch den Leitungsdraht mit dem positiven Pole des Elektricitätserregers verbunden ist, enthält die zu schweren Münzplatten, der untere, dessen Silberplatte mit dem negativen Pole verbunden ist, die zu leichten Platten. Beide werden in ein Gefäss mit concentrirter Cyankaliumlösung gestellt. Am positiven Pole gehen die Metalle als Doppelcyanverbindungen in Lösung, während sie sich am negativen bei genügender Stromstärke (bei zu schwachem Strome wird ein Metall nach dem andern ausgeschieden) wieder niederschlagen.

Die Legirung zur Herstellung des Hohlspiegels von 6 Fuss engl. im Durchmesser und 5000 Kilogrm. Gewicht am grossen Telescop des Lord Rosse zu Birr-Castle hat nach G. A. Boeddicker[1]) folgende Zusammensetzung:

Kupfer . . .	70,24
Zinn	29,11
Zink	0,38
Eisen	0,10
Blei	0,01
Nickel . . .	0,01
	99,85

1) Gef. briefl. Mittheil.

Die Phosphorbleibronze von N. v. Lavroff in Petersburg (D. R. P. Nr. 14,422) besteht aus

Kupfer	70	bis	90 Proc.
Zinn	13	„	4 „
Phosphor	1	„	0,5 „
Blei	16	„	5,5 „

Nach A. Dick in London (D. R. P. Nr. 14,650) werden Abfälle von kohlenstoffarmem Schmiede- oder Flusseisen oder Eisenschwamm in einem Tiegel oder Ofen bis zur Hellroth- oder Weissglut erhitzt. Dann wird der Masse Zinn oder Phosphorzinn zugesetzt, erforderlichenfalls auch noch Blei. Durch den Zusatz von Phosphorzinn soll das Blei im geschmolzenen Eisen suspendirt erhalten werden, so dass dasselbe gleichmässig durch die Masse vertheilt wird. In der Bronze soll der Phosphorgehalt wenigstens 5 Proc. von der in der Legirung enthaltenen Menge Zinn und höchstens 2 Proc. der fertigen Legirung, das Zinn nicht über 20 Proc. des Endproduktes ausmachen. Ein passendes Lagermetall besteht aus: 83 Proc. Eisenschwamm, 10,5 Proc. Phosphorzinn (mit 7,5 Proc. Phosphor), 6,5 Proc. Blei, oder: 94,5 Proc. Flusseisen (mit 0,12 C, 0,2 Si, 0,6 Mn, 0,35 P), 3,5 Proc. Zinn, 2 Proc. Blei [1]).

Nach J. D. Grüneberg in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 15,108) werden nicht oxydirende Metallfolien zur Isolirung von Fundamenten und zur Bekleidung von feuchten Wänden angewendet, welche aus einer inneren Folie von Zink, einer diese umhüllenden Folie aus Blei und einer Umhüllung der Zink-Bleifolie mit einer Zinnfolie zusammengesetzt sind. Diese Metalllagen werden durch Auswalzen miteinander vereinigt. Dünne Folien für Tapeten werden durch Auswalzen solcher zu einem Packet von einer gewissen Anzahl Platten vereinigten, zusammengesetzten Metallfolien hergestellt.

Zur Herstellung galvanoplastischer Figuren giesst man nach R. Rauscher in Berlin (D. R. P. Nr. 11,285) die einzelnen Theile der nachzubildenden Figur in Zink, löthet sie mittels einer Legirung von 3 Th. Blei, 4 Th. Zinn, 3 Th. Cadmium und 9 Th. Wismuth zusammen, überzieht sie galvanisch mit Silber und löst dann den Zinkkern mit verdünnter Schwefelsäure auf.

Phillips [2]) zeigt durch Versuche, dass das gewöhnliche Eisen mit seinem höchsten Phosphorgehalt besser dem Roste widersteht als das reine Eisen, und harter Stahl weniger rostet als weicher Stahl. Werthlos sind seiner Meinung nach die Theorieen, wonach das Verrosten auf galvanischer Wirkung der Metalle und Oxyde aufeinander bewirkt werde, oder durch die verschiedenen Eisen- oder Stahlsorten aufeinander, oder von Eisen auf Stahl. — Um Eisenblech, Draht,

1) Vgl. Gewerbebl. aus Württemberg 1881 p. 65.
2) Engineering 31 p. 313.

Stahl u. dgl., welche mit Oel und Oxyd bedeckt sind, blank zu glühen, werden dieselben nach A. Horst in Neuwalzwerk bei Menden (*D. R. P. Nr. 15,043) ohne vorherige Reinigung in einem Topf oder einer Retorte von Schmiedeisen mit einem Sieb bedeckt, auf welches eine Schicht Eisenpulver gelegt wird, worauf das Ganze mit einem Deckel verschlossen der Weissglut ausgesetzt wird. Nach R. J. Hutchings und J. W. Hughes in London (*D. R. P. Nr. 14,514) sind mehrere Apparate dazu bestimmt, das Beizen und Abspülen von Metallgegenständen, welche mit einem metallischen Ueberzuge versehen werden sollen, auszuführen. Sämmtliche Construktionen ermöglichen eine stete Bewegung der zu überziehenden Gegenstände in den Aetz- oder Spülbädern, und zwar entweder dadurch, dass die in offenen Körben oder anders geformten Behältern gelagerten Gegenstände durch Kurbel um eine feststehende Axe innerhalb des Bades gedreht werden, oder durch die Kolbenstange eines Dampfcylinders in den Bädern hin und her bewegt werden. Das Anwärmen der Beizflüssigkeit geschieht durch Einlegen von Dampfröhren in dieselbe.

Zur Herstellung kupferplattirter Eisenbleche will die Württembergische Metallwaarenfabrik (D. R. P. Nr. 15,494) die vorher gereinigten Metallplatten aufeinanderlegen, gemeinsam auf die betreffende Temperatur erwärmen und mittels Walzen oder Hammer ohne Anwendung eines Schweissmittels vereinigen. — Nach Th. Fleitmann in Iserlohn (D. R. P. Nr. 14,172) wird, um bei Gegenständen, welche aus nickel- oder kobaltplattirten Eisen- und Stahlblechen hergestellt sind, das Hervortreten des rostenden Kernmetalls an den Schnittflächen zu vermeiden, das Kernmetall an der Schnittfläche mittels verdünnter Säuren bis zu einer dem Zweck entsprechenden Tiefe herausgelöst, das stehengebliebene Nickel- oder Kobaltblech umgebogen und durch nachträgliches Glühen unter Luftabschluss und Aufhämmern über dieselbe Schnittfläche geschweisst.

Zum Ueberziehen des Eisens mit Metallen werden nach H. B. Jones, H. W. Shepard und R. Seamann in New-York (D. R. P. Nr. 11,801) die Eisenbleche zuerst von dem Hammerschlag und dem Schmutz in einem Bade von verdünnter Säure gereinigt, dann in Wasser gewaschen. Die Bleche werden nun in eine Lösung getaucht von 1 bis 2 Th. Methyl- oder Aethylaminchlorid, Chlorzink oder Chlorammonium in 100 Th. Wasser, welcher etwa 0,5 Th. der Oxyde des zum Ueberziehen zu verwendenden Metalles zugemischt ist. Nach 10 bis 15 Minuten werden sie in eine zweite Lösung gebracht, welche zu gleichen Theilen aus Wasser und aus Chlorverbindungen organischer oder metallischer Basen zusammengesetzt ist, deren Salze bei der Temperatur des Metallbades schmelzbar sind. Statt dieser Salze kann man auch eine Lösung anwenden von 455 Th. Wasser, 100 Th. Chlorammonium und 455 Th. Chlorzink, welche mit einer Schicht Naphtalinöl bedeckt ist. Die aus dieser Lösung herausgenommenen Bleche werden ungetrocknet in ge-

wöhnlicher Weise in das Bad aus geschmolzenem Zink oder Zinklegirung getaucht, bis der gewünschte Ueberzug erreicht ist. Als Metallbad ist namentlich folgende Legirung zu empfehlen: Man schmilzt zunächst in einem grossen Tiegel 84 bis 168 Grm. Nickel, giebt 1,5 bis 3 Grm. geschmolzenes Blei hinzu und giesst die flüssige Mischung in einen 47 bis 49 Kilogrm. geschmolzenes Blei enthaltenden Tiegel, setzt 25 bis 38 Kilogrm. Zink und schliesslich 15 Kilogrm. Zinn hinzu. Die so hergerichtete Legirung kann in Barren gegossen und bei Bedarf wieder geschmolzen oder auch sofort als Metallbad benutzt werden.

Als unoxydirbare Legirung zum Ueberziehen anderer Metalle bezeichnet P. de Villiers in St. Leonhardt (Engl. Patent 1880 Nr. 3394) eine Legirung von 80 Th. Zinn, 18 Th. Blei und 2 Th. Silber.

Zum Verzinnen auf kaltem Wege werden nach J. Zilken in Riehl bei Cöln (D. R. P. Nr. 14,917) die vorher mit Potasche gereinigten Gegenstände in 15- bis 20procentiger Schwefelsäure gebeizt, durch Abreiben mit Sand sorgfältig gereinigt, mit Zinkstreifen umgeben und in ein Bad gebracht aus 200 bis 300 Grm. Zinnsalz, 300 Grm. Alaun, 200 Grm. Weinstein und 100 Liter Wasser. Je nach der gewünschten Stärke der Verzinnung lässt man die Gegenstände 8 Stunden und länger im Bade, spült sie dann ab und bringt sie in Wasser, welches im Liter 8 bis 10 Grm. kohlensaure Magnesia enthält.

Um Eisen zu verzinken, bringt J. G. Seeberger in Redwitz, Fichtelgebirge (D. R. P. Nr. 13,976) in ein eisernes kastenförmiges Gefäss Blei und auf dieses eine 4 Centim. hohe Zinkschicht. Das zu verzinkende Eisenblech wird durch diese dünne Zinkschicht gezogen und taucht dann unter derselben in das geschmolzene Blei. Es soll auf diese Weise eine vollkommene Verzinkung ohne Bildung von Hartzink erreicht werden.

Zur Verarbeitung von Weissblechabfällen wird nach A. Gutensohn in London (D. R. P. Nr. 12,883) das Weissblech zunächst in bekannter Weise mit Salzsäure behandelt, bis diese kein Zinn mehr auflöst. Aus dieser Chlorzinnlösung wird das Zinn nun in folgender Weise ausgeschieden: Man verbindet mit den Kohleelementen einer starken Bunsen'schen Batterie eine gewisse Menge Weissblechabfälle, welche in die vorhin erwähnte Chlorzinnlösung eintauchen, während der negative Pol in einer Kupferplatte endet, an welcher sich das Zinn metallisch ausscheidet, von den als positiven Pol eingetauchten Abfällen aber löst. Nach einiger Zeit wird die saure Flüssigkeit abdestillirt, um die freie Säure wieder zu gewinnen, die zurückbleibende Zinnchlorürlösung aber als erregende Flüssigkeit für die Bunsen'sche Batterie zu verwenden, wobei sich das metallische Zinn an dem eingetauchten Kohlencylinder abscheidet, während die Zinkplatten wie gewöhnlich in verdünnter Schwefelsäure stehen. Nach einem anderen Vorschlage soll

man zur Erzeugung der Elektricität Weissblechabfälle in starker Salzsäure verwenden, während in die durch Thonzellen davon getrennte Schwefelsäure das Zink eintaucht. Das nach dem Lösen des Zinns zurückbleibende Eisen soll nochmals mit Schwefelsäure übergossen werden, um die anhaftende dünne Schicht der Eisen-Zinnlegirung zu lösen, aus welcher durch elektrischen Strom das metallische Zinn gefällt wird, während die zurückbleibende Eisenvitriollösung abgedampft werden kann.

Zur Feuervergoldung macht das „Journal für Goldschmiedekunst" folgende Mittheilung [1]). Die in der Praxis zum Abbrennen vergoldeter Waaren gebrauchten Sorten von Glühwachs sind oft aus zu vielen, sich gegenseitig in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigenden Stoffen zusammengesetzt, theils ist ihre Wirkung so schwach, dass man drei- oder mehrmal nacheinander abbrennen muss und dabei fleckige, ungleiche Waare erhält. Ein vorzügliches Glühwachs besteht aus 12 Th. gelbem Wachs, 4 Th. französischem Glühspan, 4 Th. weissem Vitriol, $^1/_4$ Borax, 6 Röthelstein, $2^1/_2$ reine Kupferasche und 14 Th. Todtenkopf (caput mortuum). Die letzten 5 Bestandtheile werden jedes für sich fein gestossen und durch ein Haarsieb gerieben, dann zusammengeschüttet und im Mörser sorgfältigst vermengt. Inzwischen schmilzt man das Wachs in einem irdenen, porzellanenen, kupfernen oder emaillirt eisernen Gefäss, rührt allmälig die pulverisirten Chemikalien hinein und giesst die fertige Masse in kleine Formen. Bei diesem durch lange Jahre erprobten Glühwachs ist ein einziges Abbrennen fast immer hinreichend, um der Vergoldung eine schöne hochrothe Farbe beizubringen, welche oft noch die des 18karatigen Goldes übertrifft; nur bei sehr schwacher Vergoldung ist ein zweites Abbrennen erforderlich. Auch hinterlässt es bei sonst guter Arbeit durchaus keine Flecken auf dem Goldüberzuge und raubt nichts von demselben. — Zum Vergolden von Metallgegenständen wird nach de Chastenet d'Esterre in Paris (Engl. Patent 1880, Nr. 709) eine Lösung von salpetersaurem Aluminium gemischt mit salpetersaurem Kobalt abgedampft und geglüht; von dem Rückstande werden 600 Grm. mit 3200 Grm. Mennige, 800 Grm. Borsäure und 200 Grm. Glaspulver zusammengeschmolzen, feingepulvert und mit Terpentinöl angerieben. Eine saure Lösung von 100 Grm. Gold wird mit 2 Grm. Zinn und 2 Grm. arseniger Säure versetzt und dann mit Terpentinöl, welches Schwefel gelöst enthält, und Lavendelöl gemischt, etwa vorhandene Säure mit Ammoniak neutralisirt. Die zu vergoldenden Metallartikel werden zunächst mit obigem Email bestrichen und gebrannt, dann mit der Vergoldungsflüssigkeit bestrichen und wiederum gebrannt.

Beim galvanischen Vernickeln empfiehlt sich nach Powell [2]) ein Zusatz von Benzoesäure. Für ein Bad von 4,5 Liter nehme man

1) Metallarbeiter 1881 p. 371.
2) Metallarbeiter 1881 p. 66.

wöhnlich ... Nickelcitrat und 31 Grm. Benzoë-
getaucht ... darin bestehen, dass man nicht
namentli ... Salze gebunden ist, vielmehr zur
einem gr ... schwefelsauren Nickelsalze des
geschmol ... des Nickeloxyds die gewöhn-
47 bis ... lligen Säuren verwenden kann.
25 bis ... diesen Salzen oder Säuren stets
Die so ... Benzoësäure ganz beseitigt
Bedarf
werden ... überzügen eine Marmorirung
A ... ckmann in Dortmund (D. R. P.
talle ... stand, z. B. eine Goldleiste, mit einem
Nr. 3 ... andere Ende belegt man auf der
Silber ... Reihe von Heftzwecken mit einem
Z ... bringt dasselbe in die Nähe des Ent-
in Ri ... die Köpfe der Heftzwecken dem Ent-
reini ... ein elektrischer Funke zu den Heft-
durch ... durch den leitenden Metallüberzug
und ... Infolge der dünnen Schicht des
Ala ... für die Leitung eines starken elektri-
gew ... durch ein Theil desselben zerstört und
8 ... wird.
in ... n Metallen, Glas u. dergl. mit
ent ... J. E. Reynolds in Dublin (Engl. P.
... Wasser 16 Grm. Natriumhydrat gelöst
wi ... 7 Grm. Bleinitrat in 250 Kubikcentim.
G ... wird bis auf 90° erwärmt, rasch von
ve ... rt und mit einer Lösung von 4 Grm.
ta ... Kubikcentimeter Wasser versetzt. Bei 70°
W ... eingetauchten Gegenstand eine stark an-
r ... Schicht Schwefelblei ab. Für Messing-
... salpetersaure Blei durch weinsaures er-

... in Ciselirmanier mit Aluminium-
... Bronze zu decoriren, werden nach
... D. R. P. Nr. 10,809) Zeichnungen auf
... ver Aetz-) Manier hergestellt, hochgeätzt,
... Erhabenheiten nach Erforderniss wieder ge-
... präparirter Firnissfarbe eingewalzt und unter
... die Blechtafel geprägt, so dass entsprechende Er-
... ungen entstehen, welche mit Farbe überzogen
... und gedruckte Fläche wird nun mit Aluminium-
... Bronze belegt: letztere verbinden sich mit dem prä-
... und es kommt nach vorsichtiger Entfernung des über-
... die einer ciselirten oder geätzten Metallfläche ähnliche
... schein.

Produkte	Menge Tonnen zu 1000 Kilogrm.	Werth Mark	Werke, die noch nicht berichtet haben, producirten 1879 Tonnen	Mark
B. Salze aus wässeriger Lösung.				
Kochsalz (Chlornatrium) . . .	450,928	11,869,359	—	—
Chlorkalium	83,628	9,437,616	—	—
Chlormagnesium	11,210	230,800	—	—
Glaubersalz	42,765	2,437,956	—	—
Schwefelsaure Magnesia . . .	20,493	183,156	—	—
Alaun	3,641	547,137	—	—
C. Hüttenprodukte.				
Roheisen überhaupt, . . .	2,457,513	146,202,093	208,346	11,563,684
insbesondere Masseln zur Giesserei	196,245	12,411,711	8,801	526,259
zur Flusseisenbereitung . . .	642,152	46,372,400	70,088	4,254,043
zur Schweisseisenbereitung . .	1,579,495	82,662,236	118,665	5,347,554
Gusswaaren 1. Schmelzung .	28,488	4,144,106	7,112	1,165,084
Bruch- und Wascheisen .	11,133	611,340	3,680	270,744
Verarbeitetes Eisen.				
Gusseisen 2. Schmelzung . .	455,774	84,042,468	49,954	9,071,113
Schweisseisen (Schmiedeeisen und Stahl)	1,077,261	157,353,792	247,468	38,568,260
Flusseisen (einschl. Tiegelgussstahl)	475,930	75,682,534	130,797	57,527,725
Zink	99,651	33,870,657	—	—
Blei (Blockblei)	85,690	25,351,866	—	—
Kaufglätte	3,744	1,047,670	210	61,000
Kupfer (Block- und Rosetten-)	12,439	16,588,529	179	196,865
Zinn	104	179,862	—	—
Antimon	265	178,670	—	—
Arsenikalien	1,131	349,926	—	—
Schwefelsäure, rauchendes Vitriolöl	148,443	8,073,240	1,350	127,500
Vitriole, ausschl. Farbenerden	10,457	2,240,575	—	—
	Kilogrm.		Kilogrm.	
Silber	134,152,128	20,559,081	45,764,345	6,955,662
Gold	422,130	1,179,383	61,700	171,773
Nickel, nickelhaltige Nebenprodukte	145,016,000	806,606	15,000,000	3,600
Blaufarbenwerkprodukte	357,303,000	1,675,566	—	—
Wismuth (Metall)	45,706,000	653,891	—	—

z. B. 124 Grm. Nickelsulfat, 93 Grm. Nic... säure. Der Vortheil dieses Zusatzes soll ... mehr an den Gebrauch chemisch reiner Sa... Darstellung der essig-, citronen- und ... Nickelchlorürs u. s. w., bez. zur Auflösun... lichen, im Handel vorkommenden und ... da der schädliche Einfluss der in d... vorhandenen Unreinigkeiten durch d... werden soll.

Um auf metallischen Uebe... herzustellen, wird nach C. Der... Nr. 15.800) der betreffende Gegenst... Ende in Quecksilber getaucht, das ... metallischen Seite vermittels einer ... feuchten Leinwandstreifen und bri... laders einer elektrischen Batterie, d... lader zugewendet. Es springt dan... zweckenköpfchen über, und gelan... in das Quecksilberbad und wei... metallischen Ueberzuges ist diese... schen Funkens ungenügend, wo... die Marmorirung hervorgerufen ...

Zum Ueberziehen vo... Schwefelblei werden nach ... 1880 Nr. 1112) in 1,75 Liter ... und mit einer Lösung von 1... Wasser vermischt. Die Lösu... einigen trüben Theilchen fil... Sulfoharnstoff in 100 Kub... setzt sich dann auf jeden ... haftende und politurfähige ... gegenstände soll man das ... setzen.

Um Blechwaaren ... blattmetall oder B... H. Stürzel in Hambur... Lithographiestein in nega... die dabei entstehenden ... brochen, das Bild mit p... stärkstem Druck auf die ... habenheiten und Vertief... sind. Die geprägte un... blattmetall oder Bronze ... parirten Firniss und es ... flüssigen Metalls die ei... Fläche zum Vorschein.

...rem Zink in 464 Ku... Bunsen'schen Eleme... an damit die schön... Eisen, Stahl und ... 145). — Taucht ... genstände in eine sied... aron, in welcher ... worden war, ein, so ... endem Zinkgrau, in ... enden Schicht metallis... dünnen Zinkschicht be... bis auf etwa 120 bis ... Temperatur erhitzten Sand ... der Kupferunterlage zu ... Gold bekannten goldfarb...

...ik.

[illegible]	Werth Mark	Werke, die no... nicht berichtet ha... producirten 18... Tonnen	Ma...
...2.164	246,080,844	—	-
...1,294	36,785,633	3,391	1...
1,450	153,314	—	-
30.072	449,662	—	-
272.270	1,805,138	—	-
137.425	1,765,576	—	-
328.423	5,017,590	—	-
...204.177	34,264,368	12,556	8...
633,071	11,933,314	—	-
159,110	19,009,264	—	-
430,500	11,978,662	—	-
15,277	3,281,657	—	-
200	173,566	—	-
11,865	473,156	45	
117.824	1,251,325	—	-
21,769	44,260	—	-

	…ge …n zu …00 …grm.	Werth Mark	Werke, die noch nicht berichtet haben, producirten 1879	
			Tonnen	Mark
	450,928	11,869,359	—	—
	83,628	9,437,616	—	—
	11,210	230,800	—	—
	42,765	2,437,956	—	—
	20,493	183,156	—	—
.	3,641	547,137	—	—
. .	2,457,513	146,202,093	208,346	11,563,684
zur				
. .	196,245	12,411,711	8,801	526,259
. .	642,152	46,372,400	70,088	4,254,043
g . .	1,579,495	82,662,236	118,665	5,347,554
lzung .	28,488	4,144,106	7,112	1,165,084
sen .	11,133	611,340	3,680	270,744
n.				
g . .	455,774	84,042,468	49,954	9,071,113
iedeeisen				
. . . .	1,077,261	157,353,792	247,468	38,568,260
iegelguss-				
. . . .	475,930	75,682,534	130,797	57,527,725
. . . .	99,651	33,870,657	—	—
. . . .	85,690	25,351,866	—	—
. . . .	3,744	1,047,670	210	61,000
d Rosetten-)	12,439	16,588,529	179	196,865
. . . . .	104	179,862	—	—
. . . . .	265	178,670	—	—
. . . . .	1,131	349,926	—	—
e, rauchendes				
. . . . .	148,443	8,073,240	1,350	127,500
schl. Farben-				
. . . . . .	10,457	2,240,575	—	—
	Kilogrm.		Kilogrm.	
. . . .	134,152,128	20,559,081	45,764,345	6,955,662
. . . .	422,130	1,179,383	61,700	171,773
kelhaltige Neben-				
. . . .	145,016,000	806,606	15,000,000	3,600
nwerkprodukte	357,303,000	1,675,566	—	—
Metall)	45,706,000	653,891	—	—

	Monat Juli 1881 Produktion Tonnen (1000 Kilogr.)	Monat August 1881 Produktion Tonnen (1000 Kilogr.)
Zusammmenstellung.		
Puddel-Roheisen	131,947	134,120
Spiegeleisen	7,275	10,187
Bessemer-Roheisen	51,561	49,942
Giesserei-Roheisen	16,918	19,658
Gusswaaren I. Schmelzung	335	475
Summe .	208,036	214,382
Produktion der Werke, welche Fragebogen nicht beantwortet haben, nach Schätzung	7,112	8,220
Gesammt-Produktion	215,148	222,602
Produktion vom 1. Januar bis 31. Juli 1881 . .	1,548,868	. . . .
Produktion vom 1. Januar bis 31. August 1881 .	. . . .	1,770,367

Hochöfen waren in England[1]) vorhanden, beziehentlich im Betrieb:

Eisendistrikte:	Vorhanden:				Im Betrieb:			
	30. Sept. 1880.	31. Decbr. 1880.	31. März 1881.	30. Juni 1881.	30. Sept. 1880.	31. Decbr. 1880.	31. März 1881.	30. Juni 1881.
Cumberland	52	54	54	54	40	42	42	39
Derbyshire	57	57	57	57	42	43	40	37
Durham	59	60	60	60	25	26	26	24
Gloucestershire . . .	9	19	9	8	2	2	2	2
Hampshire	1	—	1	1	—	—	—	—
Lincolnshire	18	18	18	18	15	15	16	13
Lancashire	49	49	49	49	33	33	31	28
Northamptonshire . .	25	25	25	25	16	17	15	13
Northumberland . .	4	4	4	4	4	4	4	4
Staffordshire Süd . .	146	146	146	144	45	44	44	43
„ Nord . .	37	36	36	37	21	23	22	24
Somersetshire . . .	1	1	1	1	1	1	1	1
Shropshire	25	25	25	25	11	11	11	9
Wiltshire	7	7	7	7	3	3	3	3
Yorkshire, West Riding	48	49	49	49	32	31	31	25
„ North „	101	101	101	101	89	90	90	90
Wales Nord	10	10	10	10	7	7	5	4
„ Süd	151	151	151	152	73	74	71	63
Schottland	150	151	151	149	96	124	120	120
Zusammen	950	954	954	951	555	590	575	542

1) Rylands Iron Trade Cir. 9. Juli 1881.

Die Roheisenerzeugung Grossbritanniens (vgl. Jahresbericht 1880 S. 85) erreichte 1880 7,721,833 Tons[1]) und überstieg jene des Vorjahres um 1,712,399 Tons, und zwar

	1879	1880	Zunahme in Proc.
Cleveland	1,781,443	2,510,853	40
Schottland	932,000	1,049,000	12,5
West Cumberland	531,638	751,371	41
North Lancashire	631,343	745,934	18
South Wales	669,858	877,430	30
North Wales	18,953	53,000	188
North Staffordshire	210,374	239,756	13,8
South Staffordshire	325,780	334,404	2,6
Shropshire	60,790	90,303	48
Lincolnshire	131,678	214,484	62,6
Northamptonshire	165,317	167,544	2,3
Westyorkshire	218,805	285,771	30
Derbyshire	291,455	356,983	22,3
Gloucestershire, Wiltshire	40,000	45,000	12,5
Zusammen	6,009,434	7,721,833	28,4

Dabei ist zu bemerken, dass von den bestehenden 247 Eisenhütten mit 967 Hochöfen, 179 mit 573 Hochöfen in Betrieb und 68 oder 32 Proc. mit 394 Hochöfen ausser Betrieb waren. 21 neue Hochöfen sind in der Erbauung begriffen.

Der Gesammt-Export Englands an Eisen und Stahl betrug im ersten Halbjahr 1880: 2,094,995 Tonnen und 1881 1,728,207 Tonnen und zwar an:

	1880:	1881:
Roheisen	939,795	659,564
Stangen-, Winkel-, Bolzen- und Stabeisen	162,586	133,338
Eisenbahmaterial	359,354	389,590
Eisen- und Stahldraht	30,702	36,194
Reife, Bleche, Kessel- und Schiffsplatten	130,912	132,483
Weissblech	101,709	111,286
Guss- und andere Waaren	129,307	138,960
Altes Eisen	191,694	55,947
Stahl, unverarbeitet	41,892	63,516
Eisen- und Stahlwaaren	7,044	7,319

1) In Amerika beträgt die Tonne von den Kupferhütten angekaufter Kupfererze 21 Ctr. (2352 Pfd.) und eine Tonne producirten Kupfers 2240 Pfd. Die für den Betrieb von Feineisenfeuern (Weissfeuern) gekauften Koks wiegen 2000 Pfd. die Tonne. Eine Tonne Frischerei-(Puddel-)Roheisen wiegt 2268 Pfd., die gezängten Luppen werden dagegen zur Tonnen-Einheit von 2464 Pfd. verkauft, und beträgt das Tonnengewicht des raffinirten Roheisens 2700 Pfd. Das Gewicht der von Zechen in Amerika verkauften Kohlen beträgt 2240 Pfd. die Tonne und das Tonnengewicht der dortigen Detailverkäufer 2000 Pfd. In England werden Steinkohlen durchweg zum Gewichte von 2240 Pfd. die Tonne gerund verkauft, mit Ausnahme von Newcastle, wo man die Kohlen p. Chaldron von 30 Ctr. Gewicht (3380 Pfd.) kauft und verkauft. (Engin. Mining Journ. 1881.)

Preussen lieferte i. d. J. 1876 bis 1880:

Mineral	1876		1877		1878		
	Tonnen	kg.	Tonnen	kg.	Tonnen	kg.	T
Steinkohlen	34,466,249	—	33,672,025	—	35,500,167	—	3
Braunkohlen	8,985,122	—	8,636,598	—	8,841,366	—	
Graphit	—	—	—	—	—	—	
Asphalt	20,000	—	26,000	—	26,000	—	
Erdöl	44	500	—	—	—	—	
Steinsalz	80,628	—	85,910	—	110,758	-	
Kainit	—	—	1,076	500	15,025	7	
Andere Kalisalze	193,546	—	287,121	500	292,856		
Bittersalze	35	100	—	—	—		
Boracit	—	—	36	300	7		
Eisenerze	2,572,250	—	2,753,486	—	2,955,87		
Zinkerze	531,315	—	575,147	—	595,8		
Bleierze	112,844	—	134,582	—	139,9		
Kupfererze	300,279	—	336,947	—	366,4		
Silber- u. Golderze	4	600	4	550			
Zinnerze	—	—	—	—	-		
Quecksilbererze	—	020	—	021	-		
Kobalterze	158	350	69	800			
Nickelerze	360	950	221	145			
Antimonerze	23	950	23	400			
Arsenikerze	1,406	650	680	800			
Manganerze	8,942	—	5,289	200			
Wismutherze	—	—	—	—			
Uranerze	—	—	—	—			
Wolframerze	—	—	—	—			
Schwefelkies	110,802	—	100,920	—			
Sonstige Vitriol- u. Alaunerze	26,571	—	36,019				

ntli

Betriel

		31. Decbr. 1880.	31. März 1881
	[illegible]	42	42
	[illegible]	43	40
	[illegible]	26	26
	2	2	2
	—	—	—
[illegible]	15	15	16
[illegible]	33	33	31
[illegible]	16	17	15
4	4	4	4
144	45	44	44
[illegible]	21	23	22
1	1	1	1
25	11	11	11
7	3	3	3
49	32	31	31
101	89	90	90
10	7	7	5
152	73	74	71
149	96	124	120
951	555	590	575

Ferner im Jahre 1880

	Zahl der We
Holzkohlenroheisen . . .	27
Steinkohlen- u. Koksroheisen	74
Roheisen mit gemischtem Brennstoff	-

Zink . . . .
Blei (Blockblei) . . .
Kupfer (hammergar) . .
Silber . . . .
Gold . . . .
Nickel . . . .
Cadmium . . . . .

Die Roheisenproduktion setzt sich zusammen aus

Holzkohlenroheisen bei kaltem Winde .	79,613 Tons
" " heissem " .	355,405
Steinkohlen- und Koksroheisen . . .	1,515,107
Anthracit- und Koksroheisen	713,932
Gusseisen vom ersten Umschmelzen . .	4,229
Spiegeleisen	12,875

Nach dem Jahresbericht der British Iron Trade Assoc. wird die Roheisenproduktion (in Tons) wie folgt angegeben:

	1869 Tons	1879 Tons	Zu- oder Abnahme Tons	Zu- oder Abnahme
Grossbritannien . .	5,445,757	5,995,000	+ 549,243	+ 10 Proc.
Vereinigte Staaten .	1,916,641	3,070,375	+ 1,153,734	+ 60
Deutschland . . .	1,180,579	1,639,676	+ 459,099	+ 39
Frankreich . . .	1,018,899	1,344,759	+ 325,860	+ 32
Belgien	534,319	448,371	— 85,948	— 16
Russland	340,000	425,000	+ 85,000	+ 25
Oesterreich-Ungarn .	405,482	410,000	+ 4,518	+ 1
Schweden	176,068	205,800	+ 29,732	+ 16

Eisenfabrikate, wie Schienen, Bleche u. s. w. lieferten:

	1869 Tons	1879 Tons	Zu- oder Abnahme
Vereinigte Staaten .	1,226,356	2,047,484	+ 66 Proc.
Deutschland . . .	751,201	1,010,000	+ 35
Frankreich	701,201	837,903	+ 19
Belgien	468,565	410,527	— 12
Russland	235,000	267,000	+ 13
Schweden	176,068	205,800	+ 18
Oesterreich-Ungarn .	135,000	140,000	+ 3

Bessemerstahl:

	1879	1880	Zunahme
Vereinigte Staaten	829,439 Tons	1,074,266 Tons	29 Proc.
Grossbritannien .	834,511	1,044,382	25
Deutschland . .	469,096	643,096	34
Frankreich . .	339,410	384,410	13
	2,472,456 Tons	3,146,154 Tons	27 Proc.

Martinstahl wurde i. J. 1880 in England auf 30 Werken produzirt, deren bedeutendstes das der Landore Siemens Stel Comp. mit 24 Oefen ist. Es waren 126 Siemens-Martinöfen, gegen 102 i. J. 1879 vorhanden und 17 in Bau. Die Verbreitung des Martinprocesses stellt sich folgendermaassen:

	Zahl der Siemens-Martinöfen	Geschätzte Produktionsfähigkeit	Durchschnittliche Produktionsfähigkeit
Grossbritannien .	143	538,000 Tons	3701 Tons
Vereinigte Staaten	45	305,000	6777
Deutschland . .	42	150,000	3507
Frankreich . .	47	110,000	2340
Russland . . .	23	76,000	3304
Oesterreich . .	11	45,000	4090

Tiegelgussstahl lieferte England i. J. 1880 nur 3050 Tons, ausserdem 1500 Tons Stahl nach dem Hadfield-Process.

A. Frantz[1]) giebt folgende Zusammenstellung des Montanproduktenverkehrs Deutschlands mit dem Auslande im 1., 2. u. 3. Quartal 1880 und 1881 (metr. Ctr. zu 100 Kilogrm.):

Deutschland hatte	Einfuhr		Ausfuhr	
Januar bis September	1881	1880	1881	1880
Steinkohlen	13,987,110	15,597,776	52,342,365	52,732,869
Koks	1,254,616	1,830,447	3,035,215	2,514,080
Braunkohlen	21,811,872	22,811,894	134,267	133,967
Roheisen aller Art	1,685,216	1,609,051	1,864,158	1,617,482
Brucheisen, Eisenabfälle	31,400	46,173	418,179	706,299
Luppeneisen, Rohschienen, Ingots	3,088	5,594	285,775	257,130
Schmiedbares Eisen in Stäben	100,282	86,144	1,098,773	1,083,688
Eisenbahnschienen	12,622	12,330	1,854,924	1,664,152
Eisenbahn-Laschen, Schwellen u. dergl.	2,881	1,401	93,855	69,522
Randkranz-, Winkel-, Eck-, Pflugschareisen	883	1,503	145,297	72,783
Rohe Eisenplatten, Bleche	21,012	28,053	306,542	266,936
Weissblech	18,057	19,211	3,681	3,977
Eisen-Platten und Bleche, polirt, gefirnisst u. dgl.	357	684	10,381	9,599
Eisendraht	23,987	22,955	1,092,390	745,939
Ganz grobe Eisengusswaaren	25,764	33,564	115,902	119,740
Eisen, roh vorgeschmiedet	1,542	1,293	19,326	19,916
Eiserne Brücken u. dgl.	267	928	44,201	58,553
Anker und Ketten	15,587	14,515	16,636	8,060
Drahtseile	565	358	9,591	6,689
Eisenbahnachsen, Eisenbahnräder	1,052	1,426	124,570	144,868
Kanonenrohre, Ambose u. s. w.	2,237	2,280	41,304	31,369
Röhren aus schmiedbarem Eisen	6,179	10,150	91,446	112,164
Drahtstifte	238	550	163,754	113,779
Grobe Eisenwaaren, andere	59,169	62,423	389,282	320,903
Feine Eisenwaaren	4,764	4,411	45,512	44,215
Rohes Blei, Bruchblei	22,032	19,181	355,039	317,918
Bleiweiss, Zinkoxyd	25,274	25,059	92,007	82,900
Salzsäure	10,479	8,531	51,669	64,925
Schwefelsäure	85,692	70,823	57,398	57,202
Vitriole aller Art	5,994	11,622	36,999	32,384
Blei- und Kupfererze	159,069	220,805	19,289	23,792
Eisenerze	4,829,858	4,732,734	10,361,616	9,767,635
Kupfer, roh, Bruch	86,282	95,423	46,432	45,591
„ in Stangen und Blechen	1,097	1,401	13,363	11,130
Kupfer-Draht	677	3,318	4,015	2,937
Zink, roh, Bruch	31,811	30,591	400,485	269,089
„ gewalzt	1,184	951	121,814	82,407
Zinn, roh, Bruch	44,283	39,597	7,857	7,829

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 324 und 445.

Nach amtlichen Ermittelungen der Handelskammern u. s. w. fest-
estellte Durchschnittspreise (Steinkohlen und Roheisen für 1000 Kilo-
rm., bei den Metallen für 100 Kilogrm. in Mark) in den Monaten 1881
m Monats-, für 1880 im Jahresdurchschnitt.

	Durchschnittspreise	1881		1880
		Jan.	Juni	Jahr
in-	Berlin, melirte, für Gaszwecke, westfälische	19,00	18,00	18,53
len	" Stück-, " " oberschlesische	19,00	18,00	18,90
rei	" " " " niederschlesische	19,00	18,60	18,60
	englische Nussk.-, für Schmiedezwecke	18,00	17,20	17,20
	Breslau: niederschl. für Gas } Grubenpreis auf Verladestation	10,45	10,20	10,29
	oberschles. " "	6,30	6,10	6,27
	Danzig: ab Bord } dopp. gesiebte engl. Nuss-	13,50	13,81	13,39
	schottische Maschinen-	14,83	14,29	13,77
	Dortmund: loco Werk } gestürzte Stückk- (Export-)	8,00	7,00	8,29
	Puddel-, gute fette Förder-	5,60	5,10	5,99
	Düsseldorf: loco Werk } Förder-, Gas-, Flamm-	8,30	6,80	8,25
	Förder-, Fett- und Mager-	5,60	5,00	6,07
	Essen: loco Werk } Gasflamm- (Förder-)	6,00	5,40	7,41
	Fett-Kohlen	5,40	5,20	6,58
	Magere Kohlen	5,70	5,20	5,85
	Hamburg: ab Bord } Prima West-Hartley Steam-	15,39	14,98	16,19
	Sunderland Nuss-	14,25	13,49	14,55
	Westf. Fett-, dopp. gesiebt und gewaschen, Nuss-	14,10	14,10	14,17
h- en:	Berlin best. schott. Giesserei Nr. 1 (Langloon) englisches (Middlesbro) Nr. 3	85,00	78,00	87,99
ll:	Breslau: loco Werk } Puddel-	72,50	63,50	71,06
Kilo-	Giesserei-	55,50	52,00	66,75
m.	Dortmund: loco Werk } Bessemer Roh-, Ruhrbezirk	63,50	61,00	72,88
tto	westfäl. Puddel- Nr. 1	70,00	64,00	78,67
Mk.	Düsseldorf: loco Werk } bestes deutsches Puddel-	56,00	52,00	68,67
eisen	" " Giesserei-	59,00	52,00	83,50
Kilo-	Hamburg: schottisches Nr. 1	76,00	70,00	87,08
m.	" Middlesbro Nr. 1	69,75	63,00	74,59
tto Mk.	Lübeck: geschmied. schwed. Stabeisen, Ia. Stockholm, 3 Mt. Ziel	54,75	48,00	61,12
ei:	Berlin: Saxonia Tarnowitz	245,00	220,00	256,88
frei	Cöln, rhein. Weich.-, dopp. raff., rhein. Marken (3 Mt.)	31,90	30,50	33,35
	Frankfurt a. M.: dopp. raffin. in Blöcken	29,12	28,48	32,07
	Hamburg: Harzblei, weich, in Mulden, dopp. raff.	28,88	28,20	32,04
fer:	Berlin: Mansfelder	30,80	30,30	34,35
lfrei	Frankfurt a. M.: deutsch. dopp. raffin. in Platten und	143,50	140,75	149,08
	Blöcke	131,00	127,50	135,06
	Hamburg: engl. in Blöcken, Marke T. C. T.	137,00	133,00	140,70
nk:	Breslau: oberschles., C. G. H. ab Hütte	31,20	29,20	33,79
lfrei	Cöln: rhein. Roh., W. H. und S. S. (3 Mt.)	32,19	30,62	37,88
	Frankfurt a. M: raffin. Galmei- und Blende-	33,50	32,20	38,47
	Hamburg: schles. in Platten	32,00	71,75	38,61
nn:	Frankfurt a. M.: Banca-	185,50	186,00	181,02
lfrei	Hamburg: Banca-, in Blöcken (2 Proc. Dec.)	198,00	193,25	188,94

Der Bergbau und Hüttenbetrieb Oesterreichs stellt sich für 1 folgendermaassen [1]).

1) Bergbau.	Menge in metr. Ctr.	Werth in Gulden
Golderz	1,280	15,300
Silbererz	125,732	3,133,559
Quecksilbererz	453,640	483,972
Kupfererz	49,268	205,475
Eisenerz	6,968,323	1,982,246
Bleierz	108,418	1,144,012
Nickel- und Kobalterz	159,28	1,103
Zinkerz	215,639	286,537
Zinnerz	6,240	—
Wismutherz	2,000	—
Antimonerz	2,020	40,373
Arsenikerz	—	—
Uranerz	51,40	33,638
Wolframerz	596	5,136
Chromerz	2,768	16,602
Schwefelerz	104,660	112,212
Alaun- und Vitriolschiefer	1,002,932	73,344
Manganerze	88,744	77,837
Graphit	137,177	564,862
Asphaltstein	2,011	2,826
Braunkohlen	84,206,469	15,375,757
Steinkohlen	58,896,311	19,336,728
2) Hüttenprodukte.		
Gold	0,41	58,300
Silber	302,57	2,696,108
Quecksilber	3,691	775,679
Kupfer	5,001	382,157
Frischroheisen	2,863,202	13,091,293
Gussroheisen	339,818	2,161,803
Blei	56,440	1,086,868
Glätte	35,906	652,001
Nickel- und Kobaltspeise	40	2,856
Zink	37.557	712,712
Zinn	291	34,383
Wismuth	5,34	2,248
Antimon	1,249,38	41,687
Arsenik	7,06	—
Uranpräparate	28,39	58,097
Schwefel	4,021	30,069
Schwefelkohlenstoff	898	23,348
Eisenvitriol	12,022	44,529
Vitriolstein	66,668	151,556
Schwefelsäure und Oleum	122,345	1,171,780
Alaun	21,038	166,936
Mineralfarben (excl. der Uranpräparate)	13,842	29,866

1) Statistisches Jahrbuch des k. k. Ackerbauminist. für 1880, 3. Wien 1881.

Russland lieferte i. d. J. 1873 bis 1879 (metr. Ctr. zu)0 Kilogrm.):

lukt	1873	1874	1875	1876	1877	1878	1879
. .	332	333	327	337	337	422	425
(in ı) . .	16	20	16	16	17	20	22
) . .	99	118	111	111	108	109	112
. .	9,400	13,300	10,800	11,700	12,000	13,900	13,354
4) . .	36,600	32,700	36,500	38,800	35,100	35,200	30,745
. .	33,700	31,300	39,900	46,300	47,300	46,400	42,500
. . .	—	—	—	—	—	—	20
en 6) .	3,848,000	3,816,700	4,274,000	4,420,800	4,002,100	4,164,600	4,298,654
deisen	2,555,900	2,947,900	3,041,700	2,930,500	2,667,300	2,721,900	10)
. .	89,500	86,300	129,400	179,300	441,700	636,000	—
aare 7)	565,900	430,700	454,900	489,700	547,300	531,200	509,744
al- le 8) .	11,723,700	12,925,300	17,113,000	18,253,500	12,113,200	25,261,600	11)
a . .	684,800	854,100	1,340,500	1,793,700	2,051,800	1,230,600	3,462,749
eisen- n . .	64,100	51,800	34,300	9,500	9,400	106,600	—
fel .	—	—	—	—	—	—	3,418
alz .	8,265,200	7,099,300	6,230,500	7,184,100	4,748,100	7,791,000	5,823,870

1) In Jakutsk, Jenisej, Zabajkal, Perm, Orenburg, Amursk, Tomsk, Irkutsk u. s. w.

2) Tomsk, Zabaikal und Tersk vorzugsweise.

3) Gemeinschaftliches Vorkommen mit Silber.

4) Vorzüglich am Ural, Kaukasus und in der Kirgisensteppe.

5) Im Petrovskoer Gubernium.

6) Am Ural allein 2,512,000 metr. Ctr. und davon 3,922,000 mit Holzkohle erblasen und 242,609 metr. Ctr. mit Mineralkohle.

7) Vorzugsweise in Petersburg, Perm und Nizjenovgorod.

8) Hiervon im Donecbassin . 11,328,000 metr. Ctr.,
im Königreiche Polen 9,072,000 „ „
in Podmoskov . . . 4,177,000 „ „

9) In Baku allein 2,449,000 metr. Ctr., dann in den transkaspischen Gubernien, in Tiflis, Terk und am Kuban.

10) Eiserne Schienen . . . . 6,131,0 Tonnen
„ Stäbe 206,438,0
„ Bleche 6,131,0
Eisendraht 1,899,0
Stahl, Cement- und Puddel- . 3,084,0
Tiegelguss- 4,284,3
Bessemer- und Martin- 203,636,0

11) Steinkohlen . . . . . 2,378,438,0 Tonnen
Anthracit 477,972,0
Braunkohlen 16,157,0

Kupfer. Die wirthschaftliche Lage der deutschen Kupferindustrie bespricht Leuschner[1]). — Die Anzahl der Kupferbergbaue Grossbritanniens betrug 1877 noch 101, 1880 nur noch 64. Die Menge (Tons) des gewonnenen Erzes und Kupfers betrug:

	1880		1879	
	Erz	Kupfer	Erz	Kupfer
Cornwall . .	26,737	2004	30,371	2315
Devonshire . .	15,760	852	12,736	673
Lancashire . .	442	33	105	8
Cardiganshire .	617	64	474	49
Carnarvonshire	782	89	559	60
Montgomershire	81	6,5	7	1
Anglesea . .	4,841	318	3,331	118
Insel Man . .	35	2,5	—	—
Irland . . .	1,502	191	2,096	179
Schottland . .	1,998	96	1,270	50
Verschiedene .	17	6	83	8
	52,118	3662	51,032	3461

Ausserdem wurden grosse Mengen fremde, in Swansea angekaufte Kupfererze und andere kupferhaltige Rohprodukte verhüttet, so dass für 1880 die Gesammtverhüttung und Kupferproduktion beträgt:

	Erz	Kupfer
Eigene Produktion (wie oben)	52,118 Tons	3,662 Tons
Fremde Erze, Regulus und Präcipitat von den Auktionen in Swansea .	22,404	1,949
Fremde, nicht auf den Auktionen gekaufte Erze	78,016	7,796
Kiesabbrände	415,567	15,000
Importirtes Präcipitat und Regulus .	45,055	20,500
	613,160	48,907

Von den importirten Kupfererzen kamen 22,066 Tons aus Neufundland, 15,795 Tons aus den britischen Besitzungen in Südafrika, 15,216 Tons aus Venezuela, 12,593 Tons aus Italien, 7174 Tons aus Portugal, Azoren, 5781 Tons aus Bolivia und 4741 Tons aus Spanien. Ausserdem lieferten Regulus: Spanien 20,482 Tons, Chili 14,659 Tons, Portugal 5405 Tons und Bolivia 2194 Tons.

Zinn. Nach dem Jahresbericht für 1879 von R. Hunt: Mineral Statistics of the Un. Kingdom waren 1879 in Cornwall 80 Zinnerzgruben, in Devonshire 5 im Betriebe. Im Ganzen lieferte Grossbritannien:

1) Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1881 p. 373.

Jahr	Anzahl der Gruben	Zinnerz Tons	Werth Pfd. St.	Zinnmetall für 1 Ton Pfd. St.	s	d	Zinnmetall Tons	Werth Pfd. St.
1875	183	13,995	735,606	90	2	0	9,614	866,266
1876	185	13,688	600,928	79	10	0	8,500	675,750
1877	98	14,142	572,763	73	3	6	9,500	695,162
1878	90	15,045	530,737	65	12	3	10,106	663,080
1879	85	14,665	586,608	72	6	0	9,532	689,163

Die Gesammteinfuhr Englands betrug 1879 306 Tons Zinnerz und 16,763 Tons metallisches Zinn.

Zink. Nach E. Althans und O. Bilharz[1]) betrug die mittlere Jahresproduktion Oberschlesiens an Zinkerz und Rohzink seit ihrem Beginn in zehnjährigen Perioden:

Jahresmittel. Jahr 1.	Zinkerzproduktion Menge Tonnen 2.	Zinkerzproduktion Mittelwerth der Tonne Mark 3.	Rohzinkproduktion Menge Tonnen 4.	Rohzinkproduktion Mittelwerth der Tonne loko Hütte Mark 5.	Steinkohlen auf 1 Tonne Zinkerz Kilogrm.	Steinkohlen auf 100 Kilogrm. Rohzink Kilogrm.
1810—1819	2,600,0	23,49	680,0	388	5300	2020
1820—1829	27,984,0	25,63	7,466,0	282	4200	1580
1830—1839	37,445,5	23,04	8,190,6	207	?	?
1840—1849	94,779,1	14,36	17,068,0	320	3284	1475
					(6,5 Proc. Kleinkohle)	
1850—1859	180,915,1	25,16	30,352,0	353	2594	1415
					(18,4Proc.Kleinkohle)	
1860—1869	275,938,1	16,93	38,155,4	347	2557	1903
					(48,6Proc.Kleinkohle)	
1870—1879	392,988,8	17,01	45,224,3	384	1607	1400
1810—1879	10,126,506	18,67	1,471,363	345	1529	1240
1880	530,904	15,23	65,443	338	—	—
Im Preuss. Staate 1880	631,827	18,94	99,490	340	—	—

Ferner betrug auf den oberschlesischen Zinkhütten die Anzahl der Oefen und Muffeln bei gewöhnlicher bezw. bei Gasfeuerung in den letzten 3 Jahren:

	1880	1879	1878
Gewöhnliche Oefen	172	212	216
Gasöfen, Siemens- u. s. w. . .	367	315	309
zusammen	539	527	525
Muffeln bei gewöhnlichen Oefen	4,180	4,310	5,648
Muffeln bei Gasöfen	13,124	11,604	11,220
zusammen	17,304	15,914	16,868

1) Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1881 p. 535 und 539.

Dem entsprechend wurden durchschnittlich verbraucht an Brennmaterial auf

		1880	1865
1000 Kilogrm.	Galmei	1,545 Tonnen zu 5,96 M.	2,557 Tonnen zu 8,64 M.
100 „	Rohzink	1,247 „ „ 4,91 „	1,903 „ „ 6,43 „

Auf den grossartigen Hüttenanlagen der schlesischen Aktiengesellschaft für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb, Silesia II und III, und der Gesellschaft Georg von Giesches Erben, Paulshütte und Wilhelminenhütte, welche zusammen 231,998 Tonnen Zinkerze (einschliesslich 34,536 Tonnen Blende), also 43 Proc. des gesammten Zinkerzverbrauchs Oberschlesiens verhütteten, betrug z. B. bei Gasfeuerung auf 1000 Kilogrm. Galmei:

	Silesia	Paul	Wilhelmine
bei einem Rohzinkausbringen von bezw.	13,9	13,6	12,2 Proc.
der Kohlenverbrauch bezw.	1384	1350	1333 Kilogrm.

Dagegen betrug auf den gleichfalls mit Gasöfen versehenen bedeutenden Anlagen:

	Hohenlohehütte	Georgshütte
für eine Verhüttung von Galmei (ohne Blende)	40,493	29,940 Tonnen
mit einem Rohzinkausbringen von	17,6	10,4 Proc.
der Kohlenverbrauch	1960	1475 Kilogrm.

auf den auch mit Gasfeuerung versehenen Hütten:

		Hugo	Liebe-hoffnung	Fanny-Franz	Franz
für eine Verhüttung von	Galmei	12,856	30,890	19,599	6000 Tonnen
	Blende	3,753	4,936 Tonn.	—	—
mit einem Rohzinkausbringen von		14,4	12,2	10,4	11,7 Proc.
der Kohlenverbrauch		1640	1845	1720	2050 Kilogr.

auf den mit gewöhnlichen älteren Oefen arbeitenden Hütten:

	Rosa-munde	Clara	Thurzo	Deutsche H.	Emma	Beuthen H.
für eine Verhüttung von Galmei . .	6,582	8,419	7,103	11,397	2,915	5,872 Tonnen
mit einem Rohzinkausbringen von .	9,8	8,7	9,0	12,1	10,7	9,3 Proc.
der Kohlenverbrauch	1600	1640	1800	1840	2630	3170 Kilogr.

Für eine Zinkhütte von 4 Siemensöfen mit 1000 Tonnen Jahresproduktion an Rohzink werden die Anlagenkosten angegeben:

für 4 Zinköfen zu 20,000 Mark	80,000 Mark
„ Betriebsgebäude zu	120,000 „
„ Arbeiterwohnungen	30,000 „
„ Grunderwerb und Eisenbahn-Anschluss-Geleise zu	30,000 „
überhaupt zu	260,000 Mark

Verzinsung und Amortisation mit 10 Proc. vom Anlagekapital geben daher jährlich 26,000 Mk. auf 1000 Tonnen Rohzink, also auf die Tonne Rohzink 26 Mk. Nach dem Mittelpreise der Zinkerze von

Mk. für die Tonne und unter Annahme von 8,5 Zinkerz auf ink berechnen sich aus vorstehendem für die Mittelwerthe des 1880 die Selbstkosten einer Tonne Rohzink bezw. die Verhüttsten einer Tonne Galmei wie folgt:

ittungs- und Selbstkosten:	auf 1 Tonne Zinkerz		auf 1 Tonne Rohzink	
ixwerth für 1 Tonne bezw. nnen Zinkerze bei d. Grube	15,23 M.		129,45 M.	
ur Hütte mit Abladen u. s. w.	1,70 „		14,45 „	
aterial, $\frac{10 . 4,91}{8,5}$ bezw. 49,1 M.	5,78 „		49,10 „	
öhne	5,29 „		45,00 „	
Hüttenkosten [1]) (excl. Amoron) nach Schätzung . . .	2,94 „		25,00 „	
ür Verzinsung und Amorti-	3,06 „		26,00 „	
ipt Selbstkosten der Hütte . . .		34,00 M.		289,00 M.
tlere Verkaufspreis war		39,77 „		338,00 „
der durchschnittliche Hüttengewinn		5,77 M.		49,00 M.

uropa lieferte 1879 193,784 und 1880 203,330 Tonnen avon

	1879	1880
Deutschland	96,360 Tonnen	99,405 Tonnen
Belgien	63,007	65,010
England	16,750	22,000
Frankreich	14,467	13,715
Oesterreich, Polen u. s. w.	3,200	3,200

infuhr und Ausfuhr Deutschlands betrugen 1880:

	Einfuhr	Ausfuhr
Rohzink . .	3989,8 Tonnen	40,622,4 Tonnen
Zinkblech . .	114,8	12,524,8

lei. H. Wedding[2]) bespricht die wirthschaftliche der deutschen Bleiindustrie. — Landsberg in macht folgende Angaben über die Blei- und Silberiktion Deutschlands

[1]) Nach Spirek betrugen die Selbstkosten auf 1000 Kilogrm. = 1 Tonne k auf 4 oberschlesischen Zinkhütten:

		a	b	c	d	Mittel
ten auf der Hütte . . .	M.	203,8	209,0	200,0	195,0	202,0
kosten	„	82,0	60,4	40,0	38,0	52,6
Hüttenkosten (excl. Amorion)	„	80,0	67,7	67,8	65,0	70,1
nen wirkliche Selbstkosten	M.	365,8	337,1	307,8	298,0	324,7
er Rohzinkpreis auf der e für das Jahr 1880 . .	„	338,0	338,0	338,0	338,0	338,0
Differenzen	M.	—27,8	+0,9	+30,2	48,0	13,3

[2]) Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1881 p. 503.

Produktion in 1880	Blei Kilogrm.	Glätte Kilogrm.	Silber Kilogrm.
Stollberger Gesellschaft	13,974,798	17,100	20,731
Rheinisch Nassauische Gesellschaft	8,611,260		9,760
Mechernicher Bergwerksverein . .	20,275,222		5,948¾
Commerner Bergwerksverein . . .	2,120,462		652¾
A. Poensgen u. Söhne . . .	2,900,000		1,805½
Walther-Cronekhütte bei Rosdzin .	5,257,500	350,700	3,858
Friedrichshütte bei Tarnowitz . .	7,436,400	775,500	5,865
Rothenbacher Hütte im Siegerland .	56,600		1,026
Mansfelder Gewerkschaft	—		51,586
Oberbergamt Clausthal (Oberharz) .	9,727,200		24,913
Desgl. (Unterharz)	431,700	1,525,100	3,392
Remy Hoffmann (Emser Hütte)	6,394,850	55,000	6,381
Goldschmidt (Braubacher Hütte)	2,069,250		3,131
Oberhüttenamt Freiberg	6,107,350	59,950	44,658
	85,362,592	3,283,350	183,708
1879	82,624,863	3,009,600	177,871

Die Bleiproduktion Nordamerikas betrug 1880 an 97,800 Tonnen gegen 92,780 Tonnen im Vorjahre und die ganze Bleiproduktion der Welt 1880 etwa 430,000 Tonnen, im Vergleiche zu 1876 mehr 75,000 bis 80,000 Tonnen oder annähernd jährl. 20,000 Tonnen. In Folge des Aufschwunges des nordamerikanischen Bleigeschäftes gegen Ende 1879 hatte sich der Preis des Metalles auch in Europa wesentlich gebessert und erreichte diese Besserung ihren Höhepunkt im Januar 1880, wo der Preis für 100 Kilogrm. 35 bis 36 Mk. in Stolberg betrug. Im Februar trat wieder die fallende Conjunctur ein und ein Versuch, die Preise durch ein Zusammenwirken der Fabrikanten Deutschlands und anderer Länder aufrecht zu erhalten, scheiterte und nun ging es schnell abwärts bis zu einem Preis von 27,50 bis 28 Mk. Ende 1880. Den niedrigsten aller Preise hatte das Blei im Laufe des Jahres 1879 zu 24 bis 25 Mk. — Von der obigen Silberproduktion des J. 1880 sind etwa 20 Proc. aus ausländischen Erzen gewonnen gegen 25 Proc. im Vorjahre. Die Schwankungen im Silberpreise waren im Jahre 1880 nicht sehr bedeutend; man bezahlte das Kilogramm Feinsilber in minimo etwas über 152 Mark und in maximo etwas unter 155 Mark.

Einfuhr und Ausfuhr Deutschlands betrugen 1880:

Ausfuhr an Blockblei	45,410 Tonnen,	an Glätte 2350 Tonnen
Einfuhr „ „	2,615 „	„ „ 1879 „
Ausfuhrüberschuss an Blockblei	42,795 Tonnen,	an Glätte 1471 Tonnen.

Silber und Gold. Deutschland lieferte nach A. Frantz[1])

im Jahre	Silber		Gold	
	Kilogrm.	Werth-Mk.	Kilogrm.	Werth-Mk.
1862	63,985,917	11,384,316	9,8095	26,577
1863	68,256,252	12,135,684	45,9825	126,234
1864	74,339,647	13,271,379	42,1380	115,506
1865	73,346,199	13,122,630	35,4455	97,806
1866	78,542,355	14,084,610	155,0660	425,373
1867	88,325,583	15,827,514	84,7520	235,074
1868	93,559,040	16,758,447	115,1255	318,027
1869	92,267,891	16,447,278	79,0020	218,445
1870	92,923,45	16,649,829	68,15	186,780
1871	98,100,75	18,161,106	82,25	223,533
1872	127,006,60	22,574,235	327,50	893,910
1873	177,210,80	30,791,892	314,95	855,333
1874	155,852,30	26,773,350	365,10	998,918
1875	157,217,94	26,345,684	332,25	922,911
1876	139,778,51	21,969,415	281,33	784,658
1877	147,612,10	23,812,056	307,87	857,845
1878	167,659,51	25,390,332	378,48	1,056,388
1879	177,506,88	26,518,123	466,685	1,302,398
1880	179,916,473	27,514,743	483,830	1,351,156

Bezüglich der Edelmetallproduktion und des Werthverhältnisses rischen Gold und Silber seit der Entdeckung Amerika's, kommt . Soetbeer[2]), gestützt auf die Schätzungen von A. v. Humboldt, '. Jacob, M. Chevalier und Danson, mit Benutzung der Be- :hte der englischen und amerikanischen Parlaments-Ausschüsse und hlreicher anderer Quellen zu folgenden Resultaten über die Gesammt- sbeute der verschiedenen Länder an Gold und Silber zwischen den ıhren 1493 und 1875:

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 278.
2) Petermanns Mittheil. Erg.-Heft Nr. 57.

	Silber Kilogrm.	Gold Kilogrm.	Zusammen Werth Millionen Mark
Deutschland	7,904,910	—	1,422,9
Oesterreich-Ungarn	7,770,135	460,650	2,683,8
Verschiedene europ. Länder	7,382,000	—	1,328,8
Russisches Reich	2,428,940	1,033,655	3,321,1
Afrika	—	731,600	2,041,2
Mexiko	76,205,400	265,040	14,456,4
Neu-Granada	—	1,214,500	3,388,5
Peru	31,222,000	163,550	6,076,3
Potosi (Bolivien)	37,717,600	294,000	7,609,4
Chili	2,609,000	263,000	1,205,1
Brasilien	—	1,037,050	2,893,4
Vereinigte Staaten	5,271,500	2,026,100	6,601,7
Australien	—	1,812,000	5,055,4
Diverses	2,000,000	151,000	783,0
Zusammen	180,511,485	9,453,345	58,857,0

Davon Silber 32,492 und Gold 26,375 Millionen Mark. Gegenüb den 58,857 Millionen Mark, welche hiermit als Gesammtwerth des Be bauergebnisses in den letzten vier Jahrhunderten ausgewiesen sind, ist we die Summe des aus früheren Zeiten ererbten Vorrathes als verhältni mässig gering anzusehen. Verf. berechnet nun, dass zwischen 14 und 1520 nur 24 Millionen Mark Edelmetall gewonnen wurden, währe zwischen 1871 und 1875 im Ganzen 830 Millionen Mark Silber u Gold den Tiefen der Erde entrissen wurden.

Das Werthverhältniss zwischen Gold und Silber stellte si folgendermaassen:

Perioden	Werth-verhältn.	Perioden	Werth-verhältn.	Perioden	Werth-verhältn.	Perioden	W ve
1501—1520	10,75	1641—1660	15,50	1741—1750	14,93	1811—1820	1
1521—1540	11,25	1661—1680	15,00	1751—1760	14,56	1821—1830	1
1541—1560	11,30	1681—1700	14,96	1761—1770	14,81	1831—1840	1
1561—1580	11,50	1701—1710	15,27	1771—1780	14,64	1841—1850	1
1581—1600	11,80	1711—1720	15,15	1781—1790	14,76	1851—1860	1
1601—1620	12,25	1721—1730	15,09	1791—1800	15,42	1861—1870	1
1621—1640	14,00	1731—1740	15,07	1801—1810	15,61	1871—1875	1

Zur Zeit des dreissigjährigen Krieges schnellte der Werth d Goldes gegen den des Silbers darnach überraschend empor.

Die gesammte Gold- und Silbergewinnung der 3 Jal 1877 bis 1879 stellt sich nach Aufstellung des Münzdirektors d Vereinigten Staaten, H. C. Buchard[1]) auf:

1) Vergl. Engineer. Mining Journ. 32 p. 298.

Spec. Gew.	100 Th. CS_2 lösten Schwefel	Spec. Gew.	100 Th. CS_2 lösten Schwefel	Spec. Gew.	100 Th. CS_2 lösten Schwefel
1,271	0	1,311	9,7	1,351	19,3
2	0,2	2	9,9	2	19,6
3	0,4	3	10,2	3	19,9
4	0,6	4	10,4	4	20,1
5	0,9	5	10,6	5	20,4
6	1,2	6	10,9	6	20,6
7	1,4	7	11,1	7	21,0
8	1,6	8	11,3	8	21,2
9	1,9	9	11,6	9	21,5
1,280	2,1	1,320	11,8	1,360	21,8
1	2,4	1	12,1	1	22,1
2	2,6	2	12,3	2	22,3
3	2,9	3	12,6	3	22,7
4	3,1	4	12,8	4	23,0
5	3,4	5	13,1	5	23,2
6	3,6	6	13,3	6	23,6
7	3,9	7	13,5	7	24,0
8	4,1	8	13,8	8	24,3
9	4,4	9	14,0	9	24,8
1,290	4,6	1,330	14,2	1,370	25,1
1	4,8	1	14,5	1	25,6
2	5,0	2	14,7	2	26,0
3	5,3	3	15,0	3	26,5
4	5,6	4	15,2	4	26,9
5	5,8	5	15,4	5	27,4
6	6,0	6	15,6	6	28,1
7	6,3	7	15,9	7	28,5
8	6,5	8	16,1	8	29,0
9	6,7	9	16,4	9	29,7
1,300	7,0	1,340	16,6	1,380	30,2
1	7,2	1	16,9	1	30,8
2	7,5	2	17,1	2	31,4
3	7,8	3	17,4	3	31,9
4	8,0	4	17,6	4	32,6
5	8,2	5	17,9	5	33,2
6	8,5	6	18,1	6	33,8
7	8,7	7	18,4	7	34,5
8	8,9	8	18,6	8	35,2
9	9,2	9	18,9	9	36,1
1,310	9,4	1,350	19,0	1,390	36,7
				1	37,2

Die bei der Bestimmung des Schwefels durch Verbrennen im Sauerstoffstrom aus der mit überschüssigem Brom und etwas Salzsäure versetzten Bromlösung entweichenden Dämpfe leitet W. G. Mixter[1]) durch ein Rohr auf den Boden einer etwa 8 Liter fassenden Flasche,

1) Americ. chem. Journ. 2 p. 396.

wo sie sich verdichten. Nach Beendigung des Versuches wird die Flasche mit Wasser ausgespült und die erhaltene Flüssigkeit mit der Bromlösung vereinigt.

K. Zulkowsky[1]) empfiehlt zur Bestimmung des Schwefels in Kiesen und gebrauchter Laming'scher Masse ebenfalls die Verbrennung im Sauerstoffstrom, da nur dieses Verfahren den nutzbaren Schwefel genau angiebt[2]). Er verwendet aber zur Absorption der Dämpfe statt der salzsauren Bromlösung eine Lösung von Aetzkali und unterbromigsaurem Kalium, zu deren Herstellung man 180 Grm. mit Alkohol gereinigtes, d. h. Schwefelsäure freies Aetzkali in Wasser löst und 100 Grm. Brom unter Abkühlung eintropfen lässt. Die so erhaltene Flüssigkeit wird auf 1 Liter verdünnt und es sind 30 Kubikcentim. derselben zur Bestimmung von 0,5 Gr. Schwefel völlig ausreichend. Zur Ausführung der Verbrennung verwendet Zulkowsky ein etwa 60 Centim. langes Verbrennungsrohr, dessen Ende zu einem langen, nicht zu dünnen und nach abwärts gerichteten Röhrchen ausgezogen wird. Vor diesem ausgezogenen Ende wird das Rohr etwas verengt, dann wird bis zu dieser Einschnürung eine 20 bis 25 Centim. lange Schicht von platinirtem Asbest eingeführt. In einem weiteren Abstand von 7 bis 10 Centim. kommt ein Porzellanschiffchen zu stehen, welches mit etwa 0,4 Grm. gepulvertem Gasschwefel gefüllt ist. Das linke Rohrende ist mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung zu setzen und dazwischen ein mit Wasser gefüllter Indicator einzuschalten. Als Absorptionsvorrichtung dienen 2 Peligot'sche, mit Kautschukstöpseln versehene U-Röhren von etwa 14 Centim. Höhe, von denen die letzte ein mit Glaswolle gefülltes Rohr trägt. Beide U-Röhren werden mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllt und die Glaswolle damit berieselt. Wenn Alles in der angegebenen Weise zusammengestellt erscheint, so wird derjenige Theil des Rohres, welcher mit plattinirtem Asbest gefüllt ist, in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen zur Rothglut erhitzt und gleichzeitig feuchter Sauerstoff hindurchgeleitet, der sich in der Asbestschicht anhäuft. Hierauf wird das Schiffchen von der Rechten zur Linken zur Rothglut gebracht, wobei der Gasschwefel allmählich verbrennt. Obwohl man das Rohr so tief als thunlich in den Ofen hineinschieben muss, so ist der aus demselben herausragende vordere Theil doch so kalt, dass in demselben ein Theil Schwefelsäure zurückbleibt. Man führt daher mit der langen Flamme eines Bunsen'schen Brenners über denselben hin und her bis fast zum Stöpsel des ersten U-Rohres und wiederholt diese Erhitzung so lange, bis sich an dieser Stelle kein Beschlag zeigt. Der Absorptionsapparat wird abgenommen, entleert, und wie auch das ausgezogene Ende des Verbrennungsrohres, mit Wasser nachgespült. Die durch die Waschwässer verdünnte Absorptionsflüssigkeit wird hierauf mit Salzsäure versetzt, um das Aetzkali und unterbromigsaure Kalium zu zersetzen, sodann

1) Berichte der österreich. chem. Gesellschaft 1881 p. 2.

2) Ferd. Fischer, Chem. Technologie der Brennstoffe p. *120.

erhitzt, nöthigenfalls concentrirt und schliesslich die in derselben vorhandene Schwefelsäure mittels Chlorbaryum ausgefällt. Zur Prüfung der Kiese braucht man ein kürzeres Verbrennungsrohr von etwa 40 Centim. Länge, welches ebenso gestaltet ist wie das für Gasschwefel, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Verengerung hinwegfällt. Der platinirte Asbest ist nicht nur überflüssig, sondern wegen der reichlichen Bildung des Schwefeltrioxydes hier nachtheilig. Das Verbrennungsrohr wird so tief als möglich in den Ofen geschoben, mit dem früher beschriebenen gefüllten Absorptionsapparat in Verbindung gebracht und in dasselbe das etwa 0,5 Grm. Kiespulver enthaltende Porzellanschiffchen eingesetzt. Das linke Rohrende endlich wird mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung gebracht. Man leitet zuerst feuchten Sauerstoff zu, um die im Rohre vorhandene Luft zu verdrängen, und beginnt sodann mit der Erhitzung. Der Sauerstoff lässt sich weder bei Kies noch bei Gasschwefel durch Luft ersetzen, weil der übrig bleibende Stickstoff die durch den Absorptionsapparat gehende Gasmenge so bedeutend vermehrt, dass für die Verdichtung des Schwefeltrioxydes keine Zeit übrig bleibt. Sobald sich der Kies entzündet, bemerkt man bei dem Absorptionsapparate einen Stillstand, indem fast sämmtliches Gas absorbirt wird, es sei denn, dass die Sauerstoffzufuhr gar zu stark wäre. Hat die Absorption nachgelassen, so rückt man mit der Erhitzung weiter und so fort, bis man mit derselben zu Ende ist.

Nach M. Gröger[1]) werden die im Schwefelkies enthaltenen Eisensulfide durch Erhitzen mit metallischem Eisen in Eisenmonosulfid verwandelt. Dieses wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt, welcher in eine Jodlösung geleitet wird, wobei ein Theil des Jodes unter Schwefelabscheidung in Jodwasserstoff übergeht: $H_2S + J_2 = S + 2HJ$. Das überschüssige freie Jod wird zurücktitrirt, woraus sich die Menge des gebildeten Schwefelwasserstoffes, somit die Menge des im Kiese enthaltenen nutzbaren Schwefels ergiebt. Das zur Ausführung der Analyse nöthige, pulverförmige schwefelfreie Eisen verschafft man sich durch Reduction von reinem Eisenoxyd mittels Wasserstoff. Das Wasserstoffgas muss jedoch vorher über mit alkalischer Bleizuckerlösung getränkten Bimsstein geleitet werden, um dasselbe vom beigemengten Schwefelwasserstoff zu befreien. Ausserdem muss die Reduction bei Hellrothglut vorgenommen werden, da das Eisen sonst pyrophorisch wird. Zur Absorption des Schwefelwasserstoffes benutzt man eine Jodlösung, welche beiläufig halbnormal ist und die man sich bereitet, indem man etwa 63,5 Grm. Jod und etwa 90 Grm. Jodkalium in 1 Liter Wasser löst. Den Titer dieser Flüssigkeit bestimmt man mit Hilfe einer $^1/_{10}$Normallösung von Thiosulfat ($Na_2S_2O_3$ oder NaO,S_2O_2) mit möglichster Schärfe. Bei dieser Methode wird nicht der ganze Schwefel, sondern nur der an Eisen gebundene, also vornehmlich der nutzbare

1) Dingl. Journ. 241 p. 53.

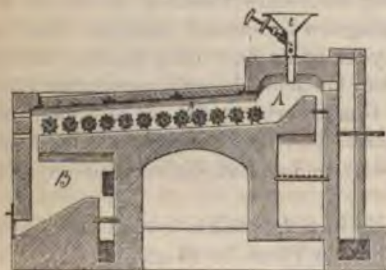
Schwefel bestimmt. Enthält der Kies Zinkblende, so wird auch der an das Zink gebundene Schwefel mit bestimmt.

Th. M. Drown[1]) erwärmt die fein gepulverten Kohlen oder Kiese mit Natronlauge von 1,25 spec. Gew., fügt vorsichtig Brom im Ueberschuss zu und säuert schliesslich mit Salzsäure an. Nach erfolgter Lösung verdampft man zur Trockne, nimmt in saurem Wasser auf und fällt mit Chlorbaryum.

Schwefelsäure und Schwefligsäure.

J. Mason (Engl. P. 1880 Nr. 3196) verwendet bei seinem Pyritofen einen langen geneigten Rostraum *A* (Fig. 18), in welchem eine Anzahl canellirter Walzen von Eisen oder Thon durch ein ausserhalb des Mauerwerks liegendes Triebwerk langsam in Umdrehung versetzt werden. Die Kiese werden durch eine kleine, ebenfalls gedrehte Walze im Fülltrichter *t* gleichmässig in den Röstraum eingestreut, von den Walzen langsam vorgeschoben, bis sie abgeröstet in den Raum *B* fallen, um von dort nach Erfordern ausgezogen zu werden.

Fig. 18.



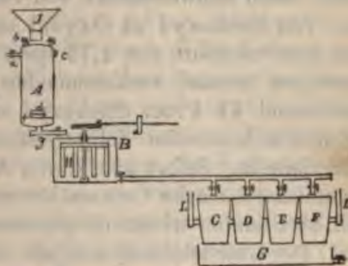
Th. Richters in Breslau (D. R. P. Nr. 15,252) empfiehlt einen Apparat zum Mischen der Gase in Schwefelsäure-Kammern, weil man nach seiner Ansicht in einem gegebenen Kammerraum die Produktion von Schwefelsäure dadurch steigern kann, dass man für eine gründliche Durchmischung der Kammergase sorgt, indem man dieselben unten aus der Kammer absaugt und oben wieder einbläst oder umgekehrt oben absaugt und unten wieder einbläst. Man bringt zu dem Zwecke auf der Bleikammer einen Dampfstrahlapparat an, welcher die Kammergase unten ansaugt und oben gegen eine Vertheilungsplatte bläst.

Zur Herstellung von Arsen und Selen freier Schwefelsäure aus Sodarückständen wird nach H. Bornträger (D. R. P. Nr. 15,757) das Druckfilter *A* (Fig. 19) durch das Mannloch *e* mittels des Trichters *J* mit Sodarückständen des Leblanc'schen Verfahrens bis zu $^1/_3$ der Höhe angefüllt; der Siebboden *f* ist mit einem starken Filtrirtuche bedeckt. Das Druckfilter wird sodann durch Wasserrohr *a* zu zwei Drittel der Höhe mit Wasser gefüllt, während alle übrigen Hähne des Apparates zu schliessen sind. Nach der Füllung wird das Mannloch *e* geschlossen und durch Rohr *b* der volle Dampfdruck

1) Chemic. News 43 p. 89.

eines Kessels auf den Inhalt des Druckfilters ausgeübt. Zeigt das Manometer *c* 5 bis 6 Atmosphären Druck an, so öffnet man den Hahn des Rohres *g* und lässt die gelbe Schwefellauge in den Behälter *B* einfliessen, wo dieselbe mit gemahlenen, angefeuchteten Kiesabbränden mittels des Rührwerkes *H* gemischt wird. Man lässt so lange Lauge in *B* einfliessen, bis eine filtrirte Probe der Mischung gelb gefärbt ist, also die Absorption beendet ist. Nun öffnet man den Hahn am Behälter *B* und lässt den schwarzen Schlamm durch die Hähne des Rohres *i* in die Trichter *CDEF* einfliessen, welche am Boden durchlöchert und mit einem Tuche bedeckt sind, um die Masse abtropfen zu lassen. Nach erfolgter Abtropfung kippt man die Trichter mittels der Kippvorrichtung *L* um, wodurch deren Inhalt in den inzwischen entleerten Behälter *G* fällt, von wo er in eine mässig warme Etage eines Kiesofens gebracht wird, um dort zuerst getrocknet zu werden. Das anhängende Wasser gelangt so als Dampf in die Bleikammern. Ist die Masse trocken, in welchem Zustande sie 15 bis 20 Proc. Schwefel enthält, so stösst man sie in eine heisse Etage, wo sie in ein bis zwei Stunden völlig abbrennt und den Bleikammern Arsen- und Selen freie schweflige Säure zuführt. Die abgeröstete Masse kann sofort wieder in Behälter *B* zurückgebracht werden, um neuen Schwefel zu absorbiren. Die ausgelaugten Rückstände werden aus dem Filter *A* durch Mannloch *d* entfernt.

Fig. 19.



G. Lunge[1]) beschreibt einen **Apparat zur Bestimmung des Stickoxyduls** mittels Absorption durch Alkohol, ferner das **Verhalten des Stickoxydes gegen Schwefligsäure**. Bezüglich der Arbeit von R. Weber (Jahresbericht 1867 S. 166) über die Einwirkung von Schwefligsäure auf Stickoxyd und salpetrige Säure sind neuerdings öfters, namentlich von Seiten englischer Chemiker, Zweifel erhoben worden, ob Weber's Resultate wirklich auf den Bleikammerprocess anwendbar seien. Lunge hat nun mit Hülfe der beschriebenen Apparate bezügliche Versuche ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben: Trockenes Stickoxyd und Schwefeldioxyd wirken nicht auf einander, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100°, wenn Feuchtigkeit und Luft durchaus ausgeschlossen sind. 32,1 Proc. NO (oder NO_2) und 69,9 Proc. SO_2 mit 1 Kubikcentim. Wasser bei 15°

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 2188, 2196; Dingl. Journ. 243 p. *56.

zusammengebracht, ergab sofort eine starke Reaction. Nach 2 Stunden waren nur noch 50 Proc. der Gase übrig, nach 24 Stunden war die Reaction beinahe, nach 48 Stunden völlig beendigt. Zehnstündiges Erwärmen auf 60° brachte nur noch eine ganz unbedeutende Contraction hervor. Alles Stickoxyd fand sich in Stickoxydul umgewandelt; Stickstoff war nicht gebildet worden. Bei überschüssigem NO ergab sich eine sehr erhebliche Reduction von Stickoxyd und Oxydul. Nach Weber sollte aber, wenn Schwefelsäure von vornherein gegenwärtig ist, keine Reduction von Stickoxyd zu Oxydul stattfinden. Es wurde daher zunächst mit Schwefelsäure von 1,75 spec. Gew., also etwa der schwächsten in Bleikammern normal vorkommenden gearbeitet: 46,1 Kubikcentim. Gas, enthaltend 71 Proc. Stickoxyd und 2,9 Proc. Schwefeldioxyd, wurden mit 2 Kubikcentim. Schwefelsäure von 1,455 spec. Gew. bei 14° zusammengebracht. Sofort trat, durch Auflösung von Schwefligsäure in der Schwefelsäure, starke Contraction ein. Nach 24 Stunden wurde zuerst, nach 48 Stunden wiederum gemessen, aber ohne eine Veränderung zu finden. Der Gasrückstand, erst mit einer Kalikugel behandelt, wurde von Eisenvitriollösung bis auf einen höchst geringen, schon aus der vorherigen Analyse der verwendeten Gase zu erklärenden Rückstand aufgenommen. Es war also bei dieser Temperatur in der That keine Reduction von Stickoxyd zu Stickoxydul eingetreten. Dasselbe war der Fall bei Erwärmung von 55 bis 60° und auch nicht bei grossem Ueberschuss von Schwefligsäure und bei höherer Temperatur.

Diese Versuche beziehen sich nun aber noch nicht auf die normalen Verhältnisse eines Schwefelsäurekammersystems, sondern nur auf solche, wo kein Sauerstoff vorhanden ist, wie es nur selten eintreten kann. Wenn Sauerstoff vorhanden ist, so wird zunächst das Stickoxyd in N_2O_3 oder N_2O_4 (bez. NO_3 und NO_4) übergehen, und es ist deren Wirkung auf Schwefligsäure, welche in Frage kommt. Ausserdem kann es sich fragen, ob ein weiterer Ueberschuss von Sauerstoff, wie er ja in jeder normal arbeitenden Bleikammer vorkommt, die Reaction nicht ebenfalls beeinflusst. Zur Untersuchung dieser Verhältnisse wurden zunächst Stickoxyd, Schwefligsäure, Sauerstoff und Wasser zusammengebracht. Bei allen Versuchen wurde etwa 24—25 Volumprocent Stickoxyd und so viel Schwefligsäure angewendet, dass nach der Gleichung: $2\,SO_2 + 2\,NO + 3\,O + 3\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + 2\,HNO_2$ noch ein Ueberschuss von Schwefligsäure und Sauerstoff bleiben musste, von denen die erstere reducirend wirken konnte, wenn der letztere diese Tendenz nicht aufhob.

Auf 90 bis 100 Kubikcentim. Gasgemisch wurde je 2 Kubikcentim., einmal 4 Kubikcentim. Wasser angewendet. Es wurde zuerst das Stickoxyd im Eudiometer abgemessen, in die vorher mit dem Wasser über Quecksilber beschickte Pipette übergeführt, dann im Eudiometer erst Schwefeldioxyd abgemessen, darauf zu dieser Sauerstoff zugelassen, wieder gemessen und das Gemenge von Schwefligsäure und Sauerstoff langsam in die Pipette hinübergedrückt, wo sofort starke Erwärmung

und Bildung von rothen Dämpfen mit sehr bedeutender Volumcontraction eintrat; die rothen Dämpfe erblassen nach kurzer Zeit. Ganz dieselben Resultate erhielt man durch die Abänderung, dass zuerst ein Gemenge von Schwefligsäure und Sauerstoff hergestellt und in die Pipette eingelassen wurde, wo natürlich durch Absorption der Schwefligsäure durch das Wasser bedeutende Contraction eintrat, worauf dann allmählig Stickoxyd zugelassen wurde. In allen Fällen zeigte sich eine deutliche, aber geringe Bildung von Stickoxydul. Auf etwa 25 Proc. Stickoxyd wurde in den verschiedenen Versuchen 1, 3 bis 5, 6 Proc. Stickoxydul gebildet. Ausserdem blieb stets ein Gasrückstand von 1, 2 bis 3 Proc., abgesehen von der aus der vorgängigen Analyse der Gase berechneten Menge Stickstoff. Ein Verbrennungsversuch mit Wasserstoff zeigte die Anwesenheit von Kohlenoxyd, wie sie nach der Anwendung von Pyrogallol zu vermuthen war. Wenn damit auch nicht sicher die Reduction von Stickoxyd bis zu Stickstoff nachgewiesen ist, so scheint doch jedenfalls nach diesen Versuchen auch bei Ueberschuss von Sauerstoff eine Reduction unterhalb Stickoxyd einzutreten, wenn man bei Gegenwart von Wasser arbeitet, was für den Schwefelsäure-Kammerprocess sehr wichtig ist.

Bei Anwendung von Stickstoff, Schwefligsäure, Sauerstoff und Schwefelsäure von 1,32 spec. Gew. zeigte sich keine merkliche Menge von Stickoxydul und kein Stickstoff.

Um ein Bleikammersystem ins Freie arbeiten zu lassen, brachte H. Riemann[1]) in das Verbindungsrohr zwischen Gloverthurm und Bleikammer ein von Gebrüder Körting in Hannover aus Blei hergestelltes Dampfstrahlgebläse an. Dasselbe bewährt sich vortrefflich und ist überall da zu empfehlen, wo aus irgend welchem Grunde in den Kiesöfen mangelhafter Zug vorhanden ist.

Lasne und Benker[2]) glauben dadurch den Verlust an Stickoxyden bei der Schwefelsäurefabrikation auf den dritten Theil des bisherigen verringern zu können, dass sie die Bildung von Salpetrigsäure befördern. Wegen des überschüssigen Sauerstoffes in den aus den Bleikammern entweichenden Gasen, sind hier die Stickoxyde vorwiegend als Untersalpetersäure vorhanden, welche von der Schwefelsäure des Gay-Lussacthurms bei weitem nicht so gut absorbirt werden als die Salpetrigsäure. Die Bildung der Letzteren wird nun dadurch erzielt, dass man unten in den Thurm eine passende Menge Schwefligsäure eintreten lässt. Dadurch soll nicht nur $^2/_3$ des früher gebrauchten Salpeters gespart werden, derselbe Bleikammerraum soll auch eine erheblich gesteigerte Produktion zulassen (vgl. jedoch S. 235).

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Blei bei gewöhnlicher Temperatur wird nach J. Napier und R. R. Tatlock[3]) Wasserstoffgas entwickelt. Schwefelsäure, welche nur 0,02 Proc. Schwefligsäure, 0,013 Proc. schwefelsaures Blei und

1) Dingl. Journ. 240 p. 315.
2) Compt. rend. 92 p. 191.
3) Chemic. News 42 p. 314.

0,07 Proc. schwefelsaures Calcium enthielt und 1,842 specifisches Gewicht hatte, wurde in Kästen aus starken Bleiplatten versendet, welche durch den entwickelten Wasserstoff kugelförmig aufgeblasen wurden. Das verwendete Blei enthielt nur Spuren von Kupfer und Eisen, war aber sonst sehr rein.

Bezüglich der Nachweisung von Schwefligsäure bemerkt B. Reinitzer[1]), dass das von K. Bödeker angegebene Verfahren zur Nachweisung von schwefligsauren Salzen neben unterschwefligsauren mit Nitroprussidnatrium in den gebräuchlichen Handbüchern und Tabellen der chemischen Analyse falsch angegeben werde. Letztere schreiben ein Ansäuern mit Essigsäure vor, während Bödeker ausdrücklich hervorhebt, dass die Reaction nur in neutraler oder Natriumbicarbonat enthaltener Lösung empfindlich sei.

Zur Bestimmung der schwefligen Säure neben Schwefelsäure und Sulfaten titrirt Pisani[2]) die Schwefligsäure mit Jodlösung: $SO_2 + J_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$ (oder $SO_2 + J + 2HO = SO_3,OH + HJ$), dann die gesammte freie Säure mit Soda und bestimmt nun nach dem Oxydiren mit Chlor den Gesammtgehalt an Schwefelsäure.

Bei der Bestimmung der Schwefligsäure in der Luft ausgeschwefelter Räume durch Absorption mittels Natriumbicarbonat oxydirt der grösste Theil der Säure unter Sulfatbildung und entzieht sich dadurch der Titrirung mit Jod. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung saugt man nach B. Proskauer[3]) das Gasgemisch durch eine $1^1/_2$procentige Lösung von übermangansaurem Kalium, versetzt dann mit 4 Proc. concentrirter Salzsäure, entfärbt durch Zusatz von Oxalsäure und fällt die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Zur Prüfung der Oxydation der Schwefligsäure erhitzte H. B. Dixon[4]) ein Gemisch von Schwefligsäure, Sauerstoff und Wasserdampf auf 100°, ohne dass Volumänderung eintrat. Er glaubt daher, dass sich in der Leuchtgasflamme nur Schwefligsäure bilde, welche dann auf feuchten Oberflächen in wässriger Lösung höher oxydirt.

Herstellung von Schwefelsäure-Anhydrid. Nach J. A. W. Wolters in Dresden (D. R. P. Nr. 12,295) wird wasserfreies schwefelsaures Alkali ($R_2S_2O_7$) mit Schwefelsäurehydrat versetzt und hieraus, nach eintretender theilweiser Umsetzung in saures schwefelsaures Alkali ($RHSO_4$) und freies Anhydrid, letzteres abdestillirt: $R_2S_2O_7 + H_2SO_4 = 2RHSO_4 + SO_3$. Das zurückbleibende saure Salz wird durch Erhitzen wieder in wasserfreies saures Salz (Pyrosulfat) übergeführt und dient durch Wiederholung des Processes aufs neue zur Darstellung von Anhydrid.

1) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1881 p. 107.
2) Chemic. News 43 p. 244.
3) Pharm. Centralh. 1881 p. 537.
4) Chemic. News 43 p. 193.

Zur Untersuchung von Schwefelsäureanhydrid und rauchender Schwefelsäure stellt man sich nach O. Clar und J. Gaier[1]) aus einer nicht zu dünnwandigen Glasröhre eine Kugel her, die nach beiden Seiten hin zur Capillare ausgezogen ist, wägt den so erhaltenen kleinen Apparat, stellt das eine Ende in das Gefäss mit der zu untersuchenden rauchenden Säure und füllt durch Saugen mit dem Munde am anderen Ende die Kugel etwa zur Hälfte mit (3 bis 5 Grm.) der Säure; auch kann das Ansaugen in der Weise geschehen, dass man ein Ende zuschmilzt, die Kugel an einer Flamme erwärmt, und dann das andere Ende in die Säure stellt, worauf die Contraktion der sich abkühlenden in der Kugel befindlichen Luft das Eindringen einer genügenden Menge Säure bewirkt. Nun wird das Röhrchen aus der Säure entfernt, nachdem man, sofern man mit dem Munde angesaugt hatte, ebenfalls das eine Ende zugeschmolzen hat. Das andere wird mit etwas Filtrirpapier von der anhaftenden Flüssigkeit gut gereinigt, und der Apparat wieder gewogen, was ohne Verluste, beziehentlich Beschädigung der Wage einerseits oder Veränderung des Gewichts durch Wasseranziehung andererseits geschehen kann; am sichersten ist es, dabei das Röhrchen horizontal auf die Wagschale zu legen. Stellt man letzteres alsdann mit dem offenen Ende in ein Becherglas, das etwas Wasser enthält, und bricht man das zugeschmolzene Ende ab, so erfolgt der Austritt der Säure in das Wasser ganz allmälig und ohne dass merkliche Verluste durch Entweichen von Dämpfen oder Herumspritzen des Wassers stattfänden. Durch Einbringen einiger Tropfen von reinem Wasser und durch wiederholtes Ansaugen erst von der verdünnten Säure, dann von Wasser in das Röhrchen befreit man die Kugel vollständig von der innen anhängenden Säure. Die erhaltene verdünnte Schwefelsäure wird dann auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein entsprechender Theil derselben mit Normallauge titrirt.

Bei der Untersuchung von Anhydrid wendet man ein Fläschchen von nachstehender Form (halbe Grösse, Fig. 20 S. 168) an. Der gut eingeschliffene Stöpsel ist hohl, und der Hohlraum steht durch die Oeffnungen *a* und *b* mit aussen, bezieh. mit dem Inneren des Fläschchens in Verbindung. Vor Ausführung der Bestimmung wird der Stöpsel mit etwas lockerer Glaswolle ausgefüttert, ferner *a* durch ein Stückchen Kautschuk oder Siegelwachs oder auch durch einen kleinen eingeschliffenen Glasstöpsel geschlossen. Sehr zweckmässig ist es, die Glaswolle schwach anzufeuchten; es wird hierdurch nicht nur Verlusten an Anhydrid, sondern auch dem Verkohlen des Kautschuks u. s. w., das andernfalls immer in geringerem oder stärkerem Grade statthat, vorgebeugt. Wird die Analyse direkt nach dem Einfüllen des Anhydrids ausgeführt, so ist bei Anwendung befeuchteter Glaswolle nicht einmal ein Verschluss bei *a* nothwendig. Man bringt nun in das so vorbereitete und gewogene Fläschchen etwa 2 bis 3 Grm. des geschmolzenen Anhydrids oder der rauchenden Säure, setzt schnell

1) Chem. Industrie 1881 p. *251.

0,07 Proc. schwefelsaures Calcium enthi... ...rung des Kopfes eine
wicht hatte, wurde in Kästen aus stark... ...nd lässt das Fläschche
durch den entwickelten Wasserstoff k... ...zeigt gehaltenen Kolbe
Das verwendete Blei enthielt nur Spu... ... etwa 500 Kubikcentim
aber sonst sehr rein. ... gleiten, worauf man de

Bezüglich der Nachweisun... ...en sofort mit einem Uh
B. Reinitzer[1]), dass das von K... ...en des Stöpsels findet, sofer
zur Nachweisung von schwefligsaur... ...m einmal statt; doch kan
mit Nitroprussidnatrium in den ge... ...n auf alle Fälle dadurch vor
bellen der chemischen Analyse ... ...nes dünnen Platindrahtes de
schreiben ein Ansäuern mit E... ...erbindet. Bei passender Be
drücklich hervorhebt, dass di... ... Fläschchen mit nach unte
bicarbonat enthaltener Lösung ... ...rechte Lage im Wasser, was für

Zur Bestimmung ... ...er nachfolgenden Reaction an
Schwefelsäure und S... ...eginnt fast momentan nach dem
säure mit Jodlösung: SO_2 ... ...weicht aus *a* in Folge der Aus-
$SO_2 + J + 2HO = SO_3$ ... ...re Temperatur des Wassers eine
mit Soda und bestimmt m... ...rt mit Dämpfen von Anhydrid,
gehalt an Schwefelsäure. ... Wasser allmälig durch *a* einzudringen

Bei der Bestimm... ...es mit den zuerst erreichten Partieen
ausgeschwefelter Räum... ...centrirte, bezieh. rauchende Schwefel-
oxydirt der grösste T... ...rhandene Anhydrid ohne besonders
sich dadurch der Titr... ... Erkalten und der völligen Lösung
mung saugt man nach ... ...nnt je 100 Kubikcentim. mit Fünftel-
$1^1/_2$procentige Lösun... ...S. 238).
mit 4 Proc. concentr... ...elen und Tellur fand E. Divers[4])
säure und fällt die ... ...briken zu Osaka in Japan, welche aus
Zur Prüfung ... ...s war.
H. B. Dixon[4]) ... Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. bei
dampf auf 100°. ... ...i 28,14 und bei 84° nur 4,5 Vol. Schwefel-
dass sich in der I...
auf feuchten Oi... ...säure und Pentathionsäure. Zur

Herste... ...säure wird nach Takamatsu und
J. A. W. W... ...gewaschenes, noch feuchtes Bleithiosulfat
freies schwe... ...sche unter kräftigem Schütteln nach und
und hieraus... ...Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure in
saures Al... ...s fast alles Bleithiosulfat zersetzt ist. Die
$R_2S_2O_7$ +... ...i die letzten Spuren von Blei mit Schwefel-
Salz wir... ...erhaltene Tetrathionsäure enthält oft etwas
übergefüh... ...wendung einer Lösung von Jod in Jodkalium
Darstell... ... Lösung von Kaliumtetrathionat. Zur Dar-
... ...säure wird eine gesättigte Lösung von Jod
... ...wendet und allmälig mit Bleithiosulfat ge-

1) ... S. 239.
... S. 121.
... S. 86.

mischt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach braun erscheint und diese Farbe selbst beim Erwärmen nicht verschwindet. Der kleine Jodüberschuss wird nun durch einen geringen Zusatz von Bleithiosulfat und Erwärmen entfernt, die Lösung nach dem Erkalten filtrirt und das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt. Den überschüssigen Schwefelwasserstoff kann man durch Einleiten von Kohlensäure austreiben. Nach dem Filtriren erhält man so eine klare Lösung von Pentathionsäure. Der Verf. stellt dann in einer Tabelle die unterscheidenden Reactionen der Dithionsäure, $H_2S_2O_6$, der Trithionsäure, $H_2S_3O_6$, der Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$ und der Pentathionsäure, $H_2S_5O_6$ zusammen. — V. Lewes[1]) hat die Salze der Pentathionsäure untersucht.

Ueber die Schwefligsäure, welche aus Schwefelsäurefabriken, Röstöfen u. dergl. Anlagen (Hüttenrauch) in die Atmosphäre entweicht, liegen abermals mehrere Berichte vor (vgl. Jahresb. 1880 S. 241).

Reuss[2]) bespricht eingehend den Hüttenrauchschaden in den Waldungen des Oberharzes (vgl. Jahresb. 1880 S. 253). Der Hüttenrauch äussert sich in seinen Graden auf verschiedene Weise. Bei schwacher Schädigung werden die Blätter der Laubhölzer fahl, bleichen aus, bleiben kümmerlich und klein. Bei verstärkter Einwirkung erhalten sie rothbraune Flecken und Spitzen und welken ab. Aehnlich verhalten sich die Nadelhölzer. Bei schwacher Schädigung werden die Nadeln, zumal die älteren, fahl, missfarbig, schmutzig grün und zwar zunächst auf der Oberseite, die dem Rauche ausgesetzt war. Nach und nach werden die ganzen Nadeln krank und fallen ab, und zwar zuerst die älteren Jahrgänge. Bei zunehmender Beschädigung erscheinen die ganzen Nadeln schon verkürzt und jüngere Jahrgänge bis allmälig zum jüngsten sterben ab; dann folgen einzelne Zweige und Baumspitzen nach, bis endlich der Baum nach langem Todeskampfe unterliegt, abstirbt und erst Lücken im Bestande verursacht, die sich in der Folge bei weiterem massenhaften Absterben zu Blössen erweitern. Trifft eine concentrirte Menge schwefliger Säure die jungen Nadeln, so werden diese rothspitzig, d. h. sie sterben von der Spitze her meist nicht über die Hälfte ab und erhalten eine intensiv braunrothe, scharf begrenzte Färbung, die erst später in grau übergeht. Seltener tritt diese Erscheinung derartig auf, dass mittlere Theile der Nadeln roth werden, während Spitze und Grund noch grün erscheint. Diese Rothspitzigkeit bei Nadelhölzern correspondirt mit den rothen und braunen Flecken der Laubhölzer; sie ist ein sehr sicheres Merkmal von intensiver Schädigung und wird nur in der Nähe der Hütten getroffen. Auch die Baumschäfte und Aeste erleiden Aenderungen in ihrem normalen Aussehen. Die Rinde der Laubhölzer verblasst und wird fahl. Die Nadelhölzer im jugendlichen Alter werden schwarz, färben ab und erhalten oft einen eigenthümlich rothbraunen

---

1) Chemic. News 43 p. 41.
2) Dingl. Journ. 241 p. 124, 204 und 286.

Schimmer; die älteren Stämme bekommen rauhe abblätternde Borke. Selbst der Bodenstand wird in nicht unerheblicher Weise durch den Hüttenrauch beeinflusst. Schon bei den lückigen Beständen stellt sich zunächst Graswuchs ein, dem häufig die Heide folgt, bis auch endlich diese bei fortschreitender Raucheinwirkung verschwindet und der Boden vollständig seiner Vegetation beraubt ist. Es beginnt nun jene unheimliche Thätigkeit der Regengüsse, deren Resultat sich in scharfen Zügen in der Nähe der Hütten in dem vormals guten Waldboden eingerissen findet. In nicht allzu grosser Entfernung der Hütte tritt in der Bodendecke älterer Bestände eine charakteristische Erscheinung auf: Die abfallenden Nadeln nämlich verwesen nicht, sondern liegen oft Fuss hoch ohne Spur von Zersetzung auf dem Boden, mit welchem sie nicht durch eine Humusschicht verbunden sind. Ob diese Erscheinung auch Folge der schwefligen Säure oder vielleicht des Flugstaubes ist, mag späterer Forschung vorbehalten bleiben. Es möchte scheinen, als wenn das Erkennen des Hüttenrauchschadens nicht sehr schwierig sein könnte, was jedoch in der That der Fall ist. Die genannten Merkmale können wohl als normale gelten, aber durch eine Unzahl von Einflüssen werden sie bald mehr, bald weniger verwischt. Ebenso wie man in gleichmässig von Rauch betroffenen Beständen erst einzelne Individuen absterben sieht, ebenso wie an ein und demselben Baume einzelne Aeste todt, andere ganz gesund aussehend gefunden werden, ebenso sieht man einzelne Nadeln an den Zweigen früher, andere später absterben. Es ist deshalb ein Ansprechen der Schädigung nach den noch vorhandenen Nadeljahrgängen misslich und unsicher. Reuss bespricht dann den Nachweis des Hüttenrauchschadens (vgl. Jahresb. 1880 S. 250 u. 256) und die Möglichkeit der Wiederbewaldung der von Hüttenrauch verwüsteten Flächen. Da eine Bodenvergiftung durch den Rauch nicht stattfindet, sondern nur eine Bodenverarmung, so wird, soweit die Bodendecke und das kulturbare Erdreich nicht bereits durch Regengüsse von den Blössen abgewaschen ist, eine Wiederbewaldung allzu grosse Schwierigkeiten nicht finden. Die jetzt bewaldete Nachbarschaft alter Hüttenplätze im Granethale, im Innerstethale, auch bei Schulenberg im Weisswasserthal giebt in dieser Beziehung beruhigende Aufschlüsse. Auch zeigte ein Kulturversuch im Forstgarten, dass die Bewaldung des Hüttenrauchbodens voraussichtlich erfolgreich betrieben werden kann. Anders verhält es sich mit den ihrer Bodenkrume beraubten, völlig steril gewordenen Flächen. Solche Flächen, von denen auch das letzte Restchen Erde abgespült ist, wieder zu bewalden, gehört, wenn nicht zu den Unmöglichkeiten, so doch zu den schwierigsten, meist erfolglos versuchten Aufgaben der Forstkultur.

K. Merbach[1]) bespricht die Anlagen zur Unschädlichmachung des Rauches auf den Hüttenwerken bei Freiberg. Die Versuche der Unschädlichmachung der Schwefligsäure

1) Freiberger Jahrb. für Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 42.

durch Reduction mit glühenden Koks zu Schwefel, durch Oxydation derselben mittels Contactsubstanzen, Quarzstücke u. dgl. zu Schwefelsäure, durch Absorption mit glühendem Kalk unter Bildung von Gyps, sowie die Beseitigung der Schwefligsäure durch Schwefelwasserstoff gaben im Kleinen ganz befriedigende Resultate, scheiterten aber an den grossen Rauchmassen, welche hierbei in Frage kamen, und ist als erster Schritt für die Gewinnung der schwefeligen Säure die im Jahre 1857 ausgeführte Erbauung einer Schwefelsäurefabrik mit einem Kammerraum von 332 Kubikm. zu betrachten; die damit erzielten Resultate waren derart, dass man 4 Jahre später ein grösseres Bleikammersystem aufstellte, dem in rascher Folge 5 weitere folgten. Durch einige im Jahre 1880 vorgenommene Baulichkeiten soll der gesammte vorhandene Bleikammerraum, vertheilt auf 7 grosse Systeme, auf 20,591 Kubikm. und dadurch die Säureproduktion vom Jahre 1881 auf mindestens 225,000 Ctr. 66grädiger Säure oder 350,000 Ctr. Kammersäure erhöht werden. Durch die Einführung der Gerstenhöfer'schen Röstöfen im Jahre 1862 gelang es, die in grossen Massen gelieferten Schliche zur Schwefelsäurefabrikation zu verwenden. Die günstigen ökonomischen Resultate der Schwefelsäurefabrikation ermöglichten schon 1864 eine Schwefelbezahlung und diese gewährte die Möglichkeit, silberarme Erze, deren Gewinnung sich in Folge des durch die Goldwährung herabgedrückten Silberpreises nicht mehr lohnte, noch mit, wenn auch geringem, Nutzen zu liefern. Im Jahre 1867 wurden in 12,445 Kubikm. Bleikammerraum 67,800 Ctr. Säure von 66° B., d. i. in 100 Kubikm. 544 Ctr., dagegen im Jahre 1877 in 19,500 Kubikm. 169,000 Ctr., d. i. in 100 Kubikm. 866 Ctr. erzeugt. Diese Resultate sind eine Folge der vielfachen Verbesserungen, die eine langjährige Erfahrung mit sich brachte, und beginnt diese steigende Produktion von den Jahren 1866 und 1867 an, zu welcher Zeit die Gay-Lussac-Apparate zur Einführung gelangten. Bezüglich des zur Säureproduktion nothwendigen Schwefels ist anzuführen, dass das Steigen der Produktion viel grösser ist, als das des dazu verwendeten Schwefels; im Jahre 1869 z. B. gebrauchte man 59,700 Ctr. Schwefel, um 113,500 Ctr. Säure von 66° B. herzustellen oder auf 100 Ctr. Säure 52 Ctr. Schwefel, dagegen 1879 72,900 Ctr. Schwefel zu 174,100 Ctr. Säure, d. i. auf 100 Ctr. Säure 41 Ctr. Schwefel. Da nun beim Bleikammerbetriebe die Verluste an Schwefligsäure verschwindend klein sind, so kann das Ausbringen an Säure von einer bestimmten Menge Schwefel, hier in Form von Schwefelerzen chargirt, nur abhängen von dem Grade der Abröstung der letzteren; erwägt man nun weiter, dass alle bei der Schwefelsäurefabrik abgerösteten Erze weiter auf Silber verarbeitet werden, hierbei aber der in ihnen noch enthaltene Schwefel theils beim Sinterrösten entweicht, theils beim Schmelzen im Hochofen den Steinfall vermehrt, der Stein aber wieder abgeröstet werden muss, so leuchtet ein, wie sehr gerade der Fortschritt bezüglich der Schwefelausnutzung in's Gewicht fällt. Hierbei darf man nicht vergessen, dass die Freiberger Hütten Erze verarbeiten, wie sie

ungünstiger für vollkommene Abröstung nicht leicht an anderen Orten zu finden sein werden. Bei der Halsbrückner Hütte war man gezwungen, die Röstgase auf einem sehr langen Wege unterirdisch den Bleikammern zuzuführen. Die dabei bewirkte Abkühlung der Gase verminderte den Zug in einer für den Röstprocess schädlichen Weise. Diesen Uebelstand hat man nun überwunden, und zwar durch zwei aus Hartblei construirte Root'sche Ventilatoren, die man vor die Bleikammern eingeschaltet hat, und die bis jetzt nach zweijähriger Betriebszeit ganz befriedigende Resultate ergaben. Diese Verbesserung ist seit 1878 in der Säureproduktion ganz deutlich zu bemerken, da diese Produktion ebenfalls gegenüber dem Schwefelgehalte der chargirten Erze rasch steigt und die der Muldner Hütte jedenfalls in dieser Beziehung erreichen wird.

Der Flugstaub besteht bei den Röstprocessen vorwiegend aus Arsenigsäure und durch den beim Rösten erforderlichen starken Essenzug mechanisch fortgerissenen Erztheilchen; bei den Hochofenschmelzprocessen aus verflüchtigtem Schwefelblei, Arsenik, und, da fast alle Schmelzgüter nur in Stückform beim Hochofen gegichtet werden, nur wenig fortgeblasenem Erzstaube; bei der Werkbleiverarbeitung hauptsächlich aus Bleioxyd und Verbindungen von Blei mit Schwefel, Antimon und Arsen und bei der früheren Flammenofenroharbeit hauptsächlich aus Zinkoxyd, schwefelsaurem Zink und Blei nebst fortgerissenen Erztheilen. Um diese Stoffe aus dem Hüttenrauche zu gewinnen, muss man dessen Geschwindigkeit und Temperatur vermindern. Als erster Anfang der Flugstaubcondensationsanlagen ist die Erbauung der grossen Esse zu bezeichnen, die mit den Oefen durch einen langen unterirdischen Kanal in Verbindung steht. Nur zu bald zeigte es sich, dass diese Kanäle nicht genügten, und man schritt zur Erbauung der oberirdischen Flugstaubkammern, bestehend in einem Kanalsysteme von möglichst grossem Querschnitte, die mit eisernen Platten bedeckt, die Temperatur des Rauches abkühlen und dessen Geschwindigkeit verringern. Da nun eine zu weitgehende Abkühlung den Essenzug soweit vermindern kann, dass die Erzeugung der erforderlichen Temperaturen in den Oefen unmöglich wird, so beabsichtigt man auf der Halsbrückner Hütte die Röstofengase durch einen Ventilator zu saugen und in die bedeutend vergrösserten, zum Theile aus Bleiblech ausgeführten Flugstaubkammern zu blasen. Die Erbauung der Flugstaub-Condensationsapparate begann 1860; in steter Folge wurden dieselben vergrössert; nur im Jahre 1879 fand eine Verminderung derselben durch Abtragen einer baufällig gewordenen Kammer statt, wogegen mit Ende 1880 die Grösse dieser Apparate wieder bis auf 20,600 Kubikm. Fassungsraum gestiegen ist. Die grössten Schwierigkeiten brachte die Condensation des aus den Flammöfen entweichenden Rauches mit sich, wegen des in Folge der hohen Temperatur dieser Oefen nothwendigen Essenzuges. Durch Abwerfung der Flammofenarbeit und Einführung der Pilz'schen Hochöfen 1866 (vgl. S. 74), welche mit den abgerösteten Erzen von der

Schwefelsäurefabrikation beschickt werden, wurde dieser Uebelstand gänzlich beseitigt. Dadurch gelang es auch, das Zink, welches früher den Flammöfen als schwefelsaures Zink entströmte, in die Hochofenschlacken überzuführen. Die Versuche zur Weiterverarbeitung des Flugstaubes gelangen sehr bald, das darin enthaltene Arsen wurde als Arsenigsäure in mit Koks gefeuerten, mit langen Giftfängen versehenen Oefen in bester Qualität gewonnen und die hauptsächlich Blei haltenden Rückstände wurden dem Hochofen zugetheilt. Ein wesentlicher Fortschritt bei der Darstellung der Arsenikalien wurde bedingt durch die Einführung der Arsenbezahlung in Erzen bei Gehalten von 10 Proc. an im Jahre 1862. Dadurch fanden die Gruben Veranlassung, den Arsengehalt der Erze in einer kleinen Menge von Arsenerzen zu concentriren, aus welchem man direkt Arsenigsäure, metallisches Arsen und bei vorhandenem Schwefel das werthvolle rothe Arsenik darstellte, ohne früher diese Erze einem anderen Hüttenprocess zuzuweisen und aus dem Hüttenrauch diese Stoffe zu gewinnen.

Zur Verwerthung der Schwefligsäure will sie Manhes von Wasser absorbiren lassen und die Lösung durch einen elektrischen Strom zersetzen, wobei sich am negativen Pol Schwefel abscheidet. — M. Freytag (D. R. P. Nr. 14,928 und 15,547) lässt die Schwefligsäure durch Schwefelsäure in Thürmen oder Kasten aus Blei, Thon u. dgl. absorbiren.

R. Hasenclever[1]) berichtet im Anschluss an seine früheren Mittheilungen über Röstöfen für Zinkblende (Jahresb. 1878 S. 302) über einige weitere Versuche zur Verwerthung der in dem Hüttenrauch enthaltenen schwefligen Säure. Die Vorschläge, welche von ihm geprüft wurden, beziehen sich meist auf Verwerthung derjenigen Schwefelsäure und Schwefligsäure, welche mit den Feuerungsgasen der Zinkblende-Röstöfen entweichen. Dieselben enthalten neben SO_2 stets mehr oder weniger SO_3, wie dies auch bei Röstgasen auf Kupfer- und Bleihütten der Fall ist. Die chemischen Analysen dieser Gase wurden früher häufig in der Weise ausgeführt, dass die Absorption durch Natronlauge bewirkt wurde. Die gefundenen Resultate gaben aber zu hohe Zahlen für SO_3, da ein Theil der SO_2 sich zu SO_3 oxydirt hatte. Jetzt wird das Gas durch zwei Flaschen gesaugt, von welchen die erste $^1/_{10}$ Jodlösung und die zweite Sodalösung enthält. Durch das Jod wird die Schwefligsäure in Schwefelsäure verwandelt, und die Schwefelsäure, welche nicht von der Jodlösung absorbirt worden ist, wird in der zweiten Flasche durch die Sodalösung gebunden. Die Sodalösung wird nun mit Salzsäure neutralisirt und die sich entwickelnde Kohlensäure, welche noch Spuren von Schwefligsäure enthalten könnte, die durch Jod nicht oxydirt worden, lässt man durch Jodlösung in die erste Flasche entweichen, um diese Spuren noch zu oxydiren. Dann wird der Inhalt beider Flaschen gemischt und auf

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1881 p. 294.

1 Liter verdünnt. In einem Theil dieser Lösung bestimmt man das überschüssige Jod durch $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron, wodurch sich die zur Oxydation der Schwefligsäure verbrauchte Menge Jod ergiebt und der Gehalt an SO_2 berechnet wird. Einen zweiten Theil der Lösung fällt man mit Chlorbaryum und erhält auf diese Weise den Gesammtgehalt an Schwefelsäure, welche sowohl als solche in den Röstgasen enthalten, als auch derjenigen, welche aus Oxydation von SO_2 entstanden war. Rechnet man nun die durch Jod gefundene SO_2 in Schwefelsäure um und zieht diese Zahl von der Gesammt-Schwefelsäure ab, so erhält man die in den Gasen enthaltene Schwefelsäure. — Das Verhältniss von SO_2 zu SO_3 ist vielfachen Schwankungen unterworfen und dürfte auf die grössere oder geringere Neigung verschiedener Erzsorten zur Bildung von Vitriolen während der Röstung zurückzuführen sein. Diese Vitriole bilden sich in grösseren Mengen überhaupt bei Zinkblende, wenn das Erz bei geringer Temperatur geröstet wird, so beispielsweise in den mittleren Abtheilungen aller Röstöfen, und werden die Sulfate, je mehr sich die Erze der Feuerung nähern, zersetzt. Die Neigung, Sulfate zu bilden, ist bei den verschiedenen Blendesorten verschieden und scheint die physikalische Beschaffenheit des Erzes (Beimengung von Schwefelkies, Bleiglanz u. dgl.) von Einfluss zu sein.

Bei der Absorption der sauren Gase mit Kalkmilch stellten sich nach Bernoulli (Jahresb. 1880 S. 184) die Betriebskosten für 2 Bleikammersysteme auf:

900 Ctr. ungelöschten Kalk je 50,5 Pfg.	454,50 Mark
60 Schichten zum Aufziehen und Aufrühren des Kalkes zu 1 Mark	60,00 „
6 Schichten zum Reinigen des Schlammbassins zu 1,50 M.	9,00 „
Beaufsichtigung und Beleuchtung	26,17 „
Zusammen	549,67 Mark

Nach Hasenclever's Rechnung stellen sich die Kosten für gewöhnliche Zinkblenden, welche im abgerösteten Zustande unter 1 Proc. Schwefel enthalten, höher. Es wird das Erz in der Muffel bis zu 9 Proc. abgeröstet, 1 Proc. Schwefel mag im abgerösteten Erze bleiben, so sind also 8 Proc. Schwefel durch Kalk zu absorbiren. Von 8 Oefen, da in jedem Ofen täglich 3000 Kilogrm. durchgesetzt wird, giebt es also im Monate: $\frac{8 \times 3000 \times 8 \times 30}{100}$ = 57,600 Kilogrm. Schwefel, welche 100,800 Kilogrm. Kalk zur Neutralisirung bedürfen würden. Die Löhne würden sich in der Regel statt auf 1 Mark die Schicht durchschnittlich auf 2,50 Mark stellen; da mehr Kalk erforderlich ist, so steigt dem entsprechend die Anzahl der Schichten, und stellt sich die ganze Rechnung ungefähr wie folgt:

120 Schichten zu je 2,5 Mark	300 Mark
Beaufsichtigung u. s. w.	100 „
100,800 Kilogrm. Kalk zu 10 Mark die Tonne	1008 „
monatlich	1408 Mark

Belästigen oder schädigen geringe Mengen schwefliger Säure in Städten, in Gärten, auch ausnahmsweise in andern speciellen Fällen, so kann die Kalkabsorption gewiss vortheilhafte Anwendung finden. Für die Beseitigung des Hütten- und Steinkohlenrauches in grossen Industriebezirken ist jedoch dieses Verfahren jedenfalls zu kostspielig. Ohne Berechnung für Arbeitslohn, Kohlen (zum Pumpen von Kalkmilch u. dgl.), Zinsen und Amortisation der Anlagen müssten im Stolberger Thale, wo über 80,000 Kilogrm. schwefliger Säure täglich von den verschiedenen Anlagen in die Luft entweichen (Jahresb. 1880 S. 258) allein 300,000 Mark für Kalk jährlich verausgabt werden.

Die Absorption der in den Röstgasen enthaltenen Schwefelsäure fand bisher auf der Waldmeister Hütte bei Stolberg in einem Bleithurm von 6 Meter Durchmesser, 15 Meter Höhe = 424 Kubikm. Inhalt durch Wasser statt (Jahresb. 1878 S. 306). Der Thurm ist mit Koks gefüllt, die Gase treten unten ein und oben aus. Da die Absorption der wasserfreien Schwefelsäure durch Wasser sehr zu wünschen liess, und die Anlage vorhanden war, so konnte leicht der Freytag'sche Vorschlag (S. 173) geprüft und der Thurm, statt mit Wasser, mit Schwefelsäure beschickt werden. Die Analysen der mit Feuerungsgasen gemischten Röstgase vor und hinter dem Absorptionsthurm zeigten folgende Zusammensetzung:

Eingang		Ausgang		Es wurde absorbirt bei:
SO_2	SO_3	SO_2	SO_3	
Gramm in 1000 Liter Gas				
8,24	0,63	5,74	0,00	3 Oefen 95 Proc. SO_3.
8,29	0,37	6,74	0,07	
9,36	0,69	6,96	0,00	
9,46	0,63	7,38	0,05	
10,03	1,08	7,69	0,09	5 Oefen 90 Proc. SO_3.
16,52	2,97	14,39	0,23	
17,90	1,97	13,32	0,11	
17,80	2,46	16,18	0,69	

Es wurde auf dem Thurme in 24 Stunden etwa 5000 Kilogrm. Schwefelsäure 50° Bé. aufgegeben, welche mit 56 bis 58° Bé. ablief. Die Gase passirten Kanäle von 1,2 Quadratm. Querschnitt in einer Gesammtlänge von 60 Meter, gelangten dann in eine Vorkammer von 5 Meter Länge und 2,5 Meter Breite. Die Produktion entspricht der Absorption und schwankte je nach der Beschaffenheit der Erze und nach der Anzahl der Ofen, deren Gase durch den Thurm gehen, zwischen 300 bis 1000 Kilogrm. von 60° Bé. in 24 Stunden. Die Temperatur im Juli 1880 schwankte:

1 Liter verdünnt. In einem Theil dieser Lösung
überschüssige Jod durch 1/10 unterschwefligsaures N
die zur Oxydation der Schwefligsäure verbrauchte
und der Gehalt an SO_2 berechnet wird. Einen zw
fällt man mit Chlorbaryum und erhält auf diese
gehalt an Schwefelsäure, welche sowohl als solch
halten, als auch derjenigen, welche aus Oxydati
war. Rechnet man nun die durch Jod gefunden
um und zieht diese Zahl von der Gesammt-Sch
man die in den Gasen enthaltene Schwefelsäur
SO_2 zu SO_3 ist vielfachen Schwankungen u
die grössere oder geringere Neigung verschie
von Vitriolen während der Röstung zurückz
bilden sich in grösseren Mengen überhaupt
Erz bei geringer Temperatur geröstet w
mittleren Abtheilungen aller Röstöfen, und
sich die Erze der Feuerung nähern, zerse
bilden, ist bei den verschiedenen Blende
die physikalische Beschaffenheit des Er
kies, Bleiglanz u. dgl.) von Einfluss zu

Bei der Absorption der sauren G
nach Bernoulli (Jahresb. 1880 S. 1
kammersysteme auf:

900 Ctr. ungelöschten Kalk je 50,5 P
60 Schichten zum Aufziehen und A
zu 1 Mark . . . . . .
6 Schichten zum Reinigen des Schla
Beaufsichtigung und Beleuchtung

Nach Hasenclever's Re
wöhnliche Zinkblenden, welche i
Schwefel enthalten, höher. Es
abgeröstet, 1 Proc. Schwefel m
also 8 Proc. Schwefel durch K
jedem Ofen täglich 3000 Kilo
Monate: $\frac{8 \times 3000 \times 8 \times}{100}$
100,800 Kilogrm. Kalk zur N
würden sich in der Regel st
auf 2,50 Mark stellen; da m
sprechend die Anzahl der S
ungefähr wie folgt:

120 Schichten zu je 2,5 M
Beaufsichtigung u. s. w.
100,800 Kilogrm. Kalk

108
1750
300
1,200
25,587 Mark

säure von 60° Bé.
Mark für 100 Kilogr
Erlös von 5600 Mark
tionskosten (Lohn, Säure
um 4600 Mark übrig. D
rechnet, von den 25,587 Mark
ergiebt sich ein jährliche
man gar keinen Gewinn her
he Verfahren doch in manchen
da jeder Fabrikant die Belästigung
wenn dies durch Einrichtungen
verursachen.
sorption durch Schwefelsäure etwa
die weitere Absorption durch Kalk
säuregehalt durch Anwendung de
ken ist. Für den Ofen entweiche
ungsgase mit 8 Grm. SO_2 im Kubikm
Kilogrm. Schwefel in 24 Stunden, so das
× 30 = 38,400 Kilogrm. Schwefel
berechnete 57,600 Kilogrm. Schwefel
durch Kalk neutralisirt werden, so sind
ganz rein ist (statt 32 : 28) gleich

Theile nöthig, für den Röstofen also 320 Kilogrm. In Stolberg kostet Kalk 10 Mark für 1000 Kilogrm., also täglich ist allein an Kalk zu verausgaben 3,20 Mark und jährlich 350 × 3,2 = 1120 Mark; da etwas SO_2 verloren geht, kann man sagen 1000 Mark für jeden Ofen. Für die Rhenania betrügen die Ausgaben für Kalk, da 10 Röstöfen in Betrieb sind, 10 × 1000 = 10,000 Mark, mit Hinzurechnung von Kohlen zum Wasserpumpen und Arbeitslohn, an Zinsen und Amortisation der Apparate etwa 15,000 Mark. Diese Ausgabe ist bei der Lage der Rhenania in Stolberg nicht gerechtfertigt, da die Vegetation nicht sonderlich gewinnen wird, wenn vom Gesammtrauche im Stolberger Thale 4 Proc. condensirt werden. Zur besseren Verwerthung der in den Röstgasen enthaltenen Schwefligsäure suchte H. daher, nach günstigen Versuchen in kleinem Maassstab, sauren schwefligsauren Kalk (Jahresb. 1880 S. 248) zu bilden, füllte zu diesem Zwecke einen Bleithurm mit Reisern, liess unten die Röstgase eintreten und einen Strom von Kalkmilch denselben entgegenfliessen. Es entstanden zu verdünnte Lösungen von saurem, schwefligsaurem Kalk, da es nur mit starkem Wasserzufluss gelang, die Kalkmilch abwärts zu treiben. Dass es nur gelingen soll, unter Anwendung von Druck, sauren schweflig-sauren Kalk darzustellen, wie in der „Chemiker-Ztg.“ 1880 S. 633 bemerkt wurde, ist nicht richtig. Zur Erzielung concentrirter Lösungen wurde ein Absorptionsapparat gewählt, wie solcher zuerst von Goodfellow[1]) angewendet ist. In Stolberg wurde ein Bleikasten von 8,00 Meter Länge, 1,5 Meter Breite und 1,5 Meter Höhe 10 Centim. hoch mit Kalkmilch gefüllt. Drei Centim. vom Boden dieses Kastens befindet sich eine Welle von Holz, welche sich mit 200 Umdrehungen in der Minute dreht, mit kurzen Armen versehen ist und Kalkmilch staubartig im Raume umherschleudert. Diese Art der Absorption wirkte vorzüglich, wie folgende Versuchsreihe beweist. Es wurden etwa 100 Kilogrm. Kalk angewandt und von Stunde zu Stunde am Ein- und Ausgang zu gleicher Zeit Analysen gemacht. Die Analysen gaben der Reihenfolge nach folgende Resultate bei derselben Füllung:

Nach Verlauf von	Eingang in 1 Kubikm. Gas	Ausgang in 1 Kubikm. Gas	Absorbirt an SO_2 in Procenten
1 Stunde	11,7 Grm. SO_2	3,26 Grm. SO_2	73 Proc.
2 „	6,61 „ „	2,17 „ „	68 „
3 „	8,32 „ „	3,20 „ „	60 „
4 „	6,33 „ „	4,60 „ „	27 „
5 „	7,15 „ „	6,4 „ „	10 „
6 „	7,68 „ „	7,15 „ „	7 „
7 „	5,33 „ „	4,8 „ „	9 „

1) Dingl. Journ. 235 p. *219.

Schon nach den ersten Stunden fehlte es bei der ungenügenden Menge von 100 Kilogr. an Kalk im Versuchsapparat. Andere Versuche gaben ähnliche Resultate und würde bei Anwendung von mehreren Schaufelrädern in verschiedenen, systematisch verbundenen Kasten bei continuirlichem Kalkzufluss die Schwefligsäure zweifellos sehr vollständig condensirt werden. So gut aber auch die Absorption in diesem Apparate von Statten ging, so wurde doch der beabsichtigte Zweck, sauren schwefligsauren Kalk zu bilden, nicht erreicht. Durch die heftige mechanische Bewegung konnte sich diese Verbindung nur vorübergehend bilden, da nach späteren Versuchen im Kleinen heftiges Schütteln und Rühren genügt, um die Schwefligsäure aus der Lösung auszutreiben; die Flüssigkeit wird dann trübe, indem einfach schwefligsaurer Kalk ausfällt. Weitere Versuche sollen in Apparaten fortgesetzt werden, welche in ruhiger Weise den Kalk zur Absorption bringen. Diese Versuche wurden noch nicht begonnen, weil inzwischen Cl. Winkler in Freiberg (D. R. P. Nr. 14,425) folgendes neue Verfahren vorschlägt:

Das von seinen sauren Bestandtheilen zu befreiende Gas wird behufs deren Absorption durch Kasten, Thürme oder sonst passende Räume geführt, welche mit einem geeigneten Metall von beliebiger Gestalt und Reinheit gefüllt sind und deren Inhalt mit Wasser überrieselt wird. Es eignen sich hierzu namentlich die sogenannten wasserzersetzenden Metalle, am besten Eisen, dessen Anwendung auch in der nachfolgenden Beschreibung beispielsweise angenommen werden soll. Beim Passiren eines sauren Gases durch eine mit Wasser berieselte Eisenschicht wird das Eisen gelöst und die Säure, gleichviel ob sie als Gas, als Dampf, oder als Flüssigkeitsstaub im Gase enthalten ist, unter Bildung eines Eisenoxydulsalzes zurückgehalten. Hierbei liefert Chlorwasserstoff, Eisenchlorür, Schwefelsäure, schwefelsaures Eisenoxydul u. s. f., Salze, welche durch Abdampfen der erhaltenen Lösung in festem Zustande gewonnen werden. Trifft Schwefligsäure in beliebiger Verdünnung bei Gegenwart von Wasser mit Eisen zusammen, so entsteht unter lebhafter Reaction eine Flüssigkeit, welche vorwiegend hydroschwefligsaures und unterschwefligsaures Eisenoxydul enthält, in welcher jedoch auch andere Verbindungen, z. B. tetrathionsaures, schwefligsaures, schwefelsaures Eisenoxydul mehr oder weniger als secundäre Produkte auftreten. Der Kohlenstoffgehalt des Eisens, oder bei Anwendung von Weissblech dessen Zinngehalt bleiben ungelöst zurück. Die unter Anwendung von schwefliger Säure enthaltene Eisenlösung wird, je nach den Produkten, welche man zu erzielen beabsichtigt, auf verschiedene Weise verarbeitet, so z. B. wird die Lösung vollkommen zur Trockne abgedampft und der Abdampfrückstand für sich oder unter Zusatz von einem Schwefelmetall, z. B. Schwefelkies, bei angemessenem Luftzutritt der Calcination, beziehentlich Abröstung unterworfen. Hierbei entstehen auf's neue schwefligsaures Gas, jedoch von einer zur Verarbeitung desselben auf Schwefelsäure genügenden Concentration; Eisenoxyd, welches als solches abgesetzt oder zu metallischem Eisen reducirt wird und in dieser Gestalt dem

früheren Zweck auf's Neue zu dienen vermag. Ferner wird die Lösung in einem mit Abzugsrohr und Heizvorrichtung, z. B. Dampfschlange versehenen Gefässe mit einer zur Ueberführung des darin enthaltenen Eisens in Sulfat eben ausreichenden Menge Schwefelsäure oder der zur Umwandlung dieses Eisens in Chlorür erforderlichen Menge Salzsäure versetzt und hierauf erwärmt. Man erhält Schwefligsäure in reiner Gestalt, welche in die Bleikammer geleitet und darin in bekannter Weise auf Schwefelsäure verarbeitet, oder aber auch auf schwefligsaure oder unterschwefligsaure Salze und dergl. verarbeitet werden kann; Schwefel als dichten Niederschlag, nach dem Einschmelzen und Vergiessen direkt Handelswaare liefernd und Eisenvitriol, beziehentlich Eisenchlorürlösung, die, soweit nöthig, durch Abdampfen concentrirt und zur Krystallisation gebracht wird.

Betriebsresultate über dies Patent sind noch abzuwarten, und werden Versuche sowohl auf den fiscalischen Hütten in Freiberg als auch in Stolberg von der Rhenania ausgeführt. Im Anschluss hieran sind die Apparate zu erwähnen, welche auf der Schneeberger Ultramarin-Fabrik zu Schindler's Werk bei Buckau in Sachsen (Jahresber. 1880 S. *247) zur Zufriedenheit gebraucht werden. Derselbe Vorschlag wurde im Princip schon im Jahre 1875 von H. Rayner und W. Crookes (Engl. P. 1875 Nr. 2678) gemacht, und kann sich das deutsche Patent nicht auf die Anwendung von Kalkstein, sondern nur auf die Anordnung der Apparate beziehen. Die Absorption der Schwefligsäure ist vollkommen und Kalkstein überall ein billigeres Absorptionsmittel als Kalk, jedoch sind grosse Wassermengen nöthig und ist besonders deshalb das Verfahren nur einer beschränkten Anwendung fähig, weil saure Flüssigkeiten abfliessen und in manchen Gegenden die Verunreinigung der Wasserläufe grössere Nachtheile herbeiführen würde, als die Verunreinigung der Luft. Nachdem Schaffner und Helbig (Jahresbericht 1879 S. 273) nachgewiesen haben, dass Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure bei Gegenwart von Chlorcalciumlösungen Schwefel in anderer, consistenterer Form als in wässerigen Lösungen bilden, könnte auch diese Reaction neuerdings wieder zur Verwerthung der Röstgase versucht werden.

Ein besonderer Uebelstand bei den verschiedenen beschriebenen Absorptionsverfahren besteht darin, dass stets ein beträchtlicher Zug vorhanden sein muss, damit die Gase Kanäle, Flugstaubkammern, Thürme und Absorptionsräume passiren können. Der Zug der Schornsteine genügt in der Regel nicht, da den Gasen zu grosse Hindernisse bereitet werden und dieselben mit der gewöhnlichen Lufttemperatur am Fusse des Schornsteins ankommen. Gelangen also nicht andere Feuerungen in denselben Kamin, der für die Röstgase dient, so ist die Temperaturdifferenz der Gase fast Null und der Zug hört auf. Man wird also zur Anwendung von mechanischen Apparaten zur Erzeugung des Zuges übergehen müssen. Soll durch sogenannte Lockfeuer am Fusse des Kamins Zug erzeugt, sollen also die Kamingase auf etwa 150° erwärmt werden, so erfordert dies bei einem Röstofen für 24 Stunden: das Gewicht eines

Kubikm. Luft = 1,3 gesetzt, die spec. Wärme der Luft = 0,237 gesetzt, die Temperatur im Schornstein = 150° 40,000 × 1,3 × 0,237 × 150 = 1,848,600 W.-E., 1 Kilogrm. Kohle zu 6000 W.-E. angenommen $\frac{1,848,600}{6000}$ = 308 Kilogrm. Kohlen theoretisch. In der Praxis das Dreifache = 900 Kilogrm. für Tag und Ofen. Um Zinkverluste bei den Blenderöstöfen zu vermeiden, ist ein lebhafter Zug nöthig, so dass Kohlenoxydgasbildung ausgeschlossen sein muss. Man kann daher nur auf einen Gehalt von etwa $4^1/_2$ Volumprocent Kohlensäure rechnen, so dass für 100 Kilogrm. Kohlen etwa 4000 Kubikmeter Gasvolumen zu rechnen ist. In runden Zahlen ergiebt sich daher annäherungsweise folgende Rechnung bei Anwendung von einem Ventilator bez. Exhaustor für einen Röstofen:

Der Ofen braucht in 24 Stunden 1000 Kilogrm. Kohlen, so dass also täglich 10 × 4000 = 40,000 Kubikm. Feuerungsgase entstehen, oder für die Secunde: 40,000 : (24 × 60 × 60) = rund 0,5 Kubikm. Angenommen, die Depression, welche dadurch entsteht, dass die Gase die verschiedenen Absorptionsapparate passiren, entspreche 5 Centimeter Wasserdruck, was einem Gewicht von 50 Kilogrm. auf den Quadratm. entsprechen würde, so ist die Nachleistung des Ventilators (0,5 × 50) : 75 = $^1/_3$ Pferdekraft. Rechnet man für die Betriebskraft das Dreifache der Nutzleistung, so ist für den Ofen 3 × $^1/_3$ = eine Pferdekraft erforderlich, und wenn für Stunde und Pferdekraft 5 Kilogrm. Kohlen gerechnet werden, so erfordert ein Ofen täglich für den künstlichen Zug 120 Kilogrm. Kohlen. Körting'sche Dampfgebläse empfehlen sich zu Versuchen sowohl, als zu intermittirendem Betrieb, wenn sie auch des höheren Kohlenverbrauchs wegen für constanten Betrieb zu theuer zu sein scheinen. Die Anwendung von allen solchen Aspiratoren würde den grossen Vortheil haben, dass die Condensation besser überwacht werden könnte. Bei niedrigen Ausströmungsöffnungen innerhalb der Fabrik würde man jede Unregelmässigkeit gleich merken, während die Controle sehr erschwert wird, wenn die Gase hohen Schornsteinen entweichen.

Neben den genannten Absorptionsversuchen sind die Bemühungen in der chemischen Fabrik Rhenania neuerdings darauf gerichtet, in den genannten Zinkblende-Röstöfen mechanische Rührer zur Anwendung zu bringen, damit möglichst viel Schwefel in die Bleikammer und möglichst wenig mit den Feuerungsgasen in's Freie gelangt. Die Wichtigkeit mechanischer Rührvorrichtungen wurde schon früher hervorgehoben (Jahresbericht 1878 S. 304). Es sollen demnächst nach dem Principe von Thelen's Sodatrockenapparat für die Blenderöstung Versuche gemacht werden, wenn auch nicht genau nach der früher (Jahresber. 1880 S. 294) angegebenen Anordnung[1]). Die mechanische Rührvorrichtung, welche die Société du Rhin in Eitorf bei Cöln hergestellt hatte, soll nicht mehr im Betrieb sein. Die ersten Versuche mit dem Sar-

1) Vergl. Dingl. Journ. 239 p. *53.

tori'schen Apparate (D. R. P. Nr. 4295) haben zwar noch keine günstigen Resultate ergeben, da Brüche entstanden und zeitraubende Auswechselungen und Reparaturen vorgenommen werden mussten, doch waren die Erfahrungen bisher nicht entmuthigend, denn die Krätzer widerstanden gut im heissen Erze und es bildete sich nicht, wie vielfach vermuthet wurde, Schwefeleisen. Man kann natürlich nicht darauf rechnen, bei hohen Temperaturen eiserne Rührwerke zu betreiben, aber schon bei einer Temperatur von Zinkschmelzhitze konnte eine Rohblende von 25 Proc. Schwefel bis auf 5,5 Proc. in der Muffel abgeröstet werden, bei Bleischmelz-Temperatur sinkt der Schwefelgehalt allerdings nur auf 17 Proc. Gelingt es daher, eiserne Rührvorrichtungen zu construiren, welche nur einer Temperatur von etwa 450° (Zinkschmelzhitze) dauernd widerstehen, so wäre für die Abröstung von Zinkblende viel erreicht.

Aus den gesammten Betrachtungen über die Verwerthung der in den Feuerungsgasen von Röstöfen enthaltenen Schwefelverbindungen geht hervor, dass etwa mit Ausnahme des Freytag'schen Verfahrens, die Schwefelsäure zu absorbiren, die bisherigen Vorschläge mehr oder weniger erhebliche Kosten verursachen und der Vortheil nur in der Beseitigung der Schwefligsäure bestehen kann. Die Einführung der bisherigen Verfahren zur Absorption von Schwefligsäure kann daher nur eine beschränkte sein und sich nur da empfehlen, wo die Röstgase zu erheblichen Belästigungen Veranlassung geben. Wenn die Schneeberger Ultramarinfabrik, in deren Nähe sich in einem engen Thale Nadelholzwaldungen befinden, die geringen Mengen Schwefligsäure, welche bei dieser Fabrikation entweichen (vergl. Jahresbericht 1876 S. 557), durch Kalkstein abstumpft, wenn eine in einer volkreichen Stadt gelegene Scheideanstalt die sauren Gase, welche beim Behandeln der Metalle mit Schwefelsäure entstehen, mit Alkalien oder alkalischen Erden absorbirt (vergl. S. 184), so ist es nicht möglich, diese mit gutem Erfolge für specielle Verhältnisse und geringe Quantitäten saurer Gase angewandten Verfahren überall, auch in industriereichen Gegenden einzuführen. Der Standpunkt des englischen Fabrikinspektors in dieser Frage ist der richtige. Angus Smith sagt in seinem letzten Berichte (vergl. Jahresber. 1880 S. 241), dass zur Absorption saurer Gase erst weitere Erfindungen gemacht werden müssten und die allgemeine obligatorische Einführung der bisherigen Verfahren nicht thunlich sei. Er weiss die Schwierigkeiten zu würdigen, welche in der Einführung guter praktischer Apparate bestehen, und hebt den Unterschied zwischen raschen Ideen und Vorschlägen und langsam erprobten Verfahren besonders hervor.

Im Anschluss an diese Mittheilungen berichtet Landsberg[1]) über die Versuche, welche in den Hütten der Stolberger Gesellschaft zu Münsterbusch ausgeführt wurden. Der damalige Chemiker der Gesellschaft, Jacob, schlug 1864 vor, die Röstgase mit einer Lösung von Schwefelnatrium zusammenzubringen, worauf sich Schwefel und unter-

1) Sitzungsber. des Aachener Bez.-Ver. deutsch. Ingen. 1881 v. 2. März.

schwefligsaures Natron bilde: $2\,Na_2S + 3\,SO_2 = 2\,Na_2S_2O_3 + S$ oder $2\,NaS + 3\,SO_2 = 2\,NaO,S_2O_2 + S$. Es wurde ein Thurm mit thönernen Platten gebaut, über welche die Schwefelnatriumlösung herunterfloss, während die Gase im Thurm aufstiegen. Die erhaltene Lösung wurde eingedampft und geglüht: $4\,Na_2S_2O_3 = 3\,Na_2SO_4 + Na_2S_3 + 2\,S$ oder $4\,NaO,S_2O_2 = 3\,NaO,SO_3 + NaS_3 + 2\,S$. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, das auskrystallisirte schwefelsaure Natrium mit Kohle reducirt und mit dem übrigen Schwefelnatrium zusammen wieder zur Absorption verwendet. Man konnte also mit einer gegebenen Menge Absorptionsmaterials unbegrenzt fortarbeiten, so hoffte man wenigstens. Die Operation war im Laboratorium vollständig gelungen; im Grossen jedoch gestaltete sich die Sache anders (vgl. Jahresber. 1880. S. 245). Es fand eine andere als die vermuthete Zersetzung statt und zwar bildete sich, der Hauptsache nach, tetrathionsaures Natron, welches beim Eindampfen Schwefel, schweflige Säure und schwefelsaures Natron lieferte, nach folgender Formel: $Na_2S_4O_6 = Na_2SO_4 + SO_2 + 2\,S$ (oder $NaO,S_4O_5 = NaO,SO_3 + SO_2 + 2\,S$). So war also die schweflige Säure, welche absorbirt worden war, zum Theil regenerirt. Ein Theil des Schwefelnatriums wurde als tetrathionsaures Natron von den Gasen mit fortgerissen, und man musste Schwefelnatrium fortwährend zufügen. Dieses aber war sehr theuer, da es aus Glaubersalz auf schwierige Art hergestellt werden musste. Ausserdem war es nöthig, die Gase, ehe sie in den Thurm einströmten, abzukühlen, und nachher, wenn sie auszogen, sie wieder zu erwärmen, um den Zug im Röstofen zu beleben. Auch bildete sich durch einen weiteren chemischen Process Schwefelwasserstoff, welcher sehr lästig wurde. Man kam nun auf die Idee, statt des Schwefelnatriums Schwefelcalcium anzuwenden, wobei dieselben chemischen Processe stattfanden, wie sie oben beschrieben sind. Es stellte sich jedoch ein anderer Uebelstand ein. Schwefelcalcium löst sich schwer im Wasser, und man bekam anstatt einer Flüssigkeit eine schlammige Masse, welche sich auf den Platten des Absorptionsthurmes festsetzte, schiefe Ebenen von verschiedenster Neigung bildend, wobei dann von einem regelmässigen Gange der Reactionen nicht mehr die Rede sein konnte.

Statt die Zinkblende vollständig abzurösten, liess man nun dieselbe halbgeröstet aus dem Ofen nehmen, um sie in diesem Zustande mit einem Zusatz von Kalk und Kohlen in der Muffel zu verhütten. Die Reaction sollte hierbei in nachfolgender Weise verlaufen: $ZnS + ZnO + CaO + 2\,C = 2\,Zn + CaS + 2\,CO$, d. h. also der Schwefel der Zinkblende sollte sich mit dem Kalk zu Schwefelcalcium verbinden, während durch Einwirkung der Kohle metallisches Zink entstand. Man hatte in der Muffel Schwefelcalcium, während das Zink überdestillirte. Dieses Schwefelcalcium sollte alsdann mittels Salzsäure zersetzt werden: $CaS + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2S$ (oder $CaS + HCl = CaCl + HS$), so dass sich also Chlorcalcium und Schwefelwasserstoff bildete. Die beim theilweisen Abrösten der Blende gebildete Schwefligsäure sollte mit dem

chwefelwasserstoff zusammengebracht werden, und es sollte dann fol-
nde Reaction eintreten: $2\,H_2S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2O$.

Man erhielt jedoch den Schwefel als sogenannte Schwefelmilch, also
nicht gewinnbarer Form und das Verfahren von Schaffner und
elbig (Jahresbericht 1879 S. 273) soll noch nicht so weit ge-
ngen sein, dass ein darauf gegründetes Verfahren als praktisch
trachtet werden könnte. Das Zinkausbringen bei diesem Verfahren
gegenüber der gewöhnlichen Verhüttung eher ein besseres. Die
rsuche scheiderten jedoch daran, dass die Muffeln zu schnell zerstört
urden.

Aarland wollte ferner die Schwefligsäure durch die Muffelrück-
nde absorbiren lassen. Diese enthalten wesentlich Eisen, ausserdem
ieselsäure, etwas Zink, Kohle u. s. w. Da man hoffen durfte, die Idee
rde erfolgreich sein, so baute man einen hohen Thurm und füllte den-
lben mit den genannten Rückständen. Wie schon bei dem ersten Ver-
hren, so war es auch bei diesem unbedingt erforderlich, die Röstgase
r Eintritt in den Absorptionsapparat abzukühlen. Der hierdurch ver-
rengegangene Zug musste mittels Ventilators wieder hergestellt werden.
azu kamen noch die Kosten der Bewältigung grosser Massen und die
thwendigkeit der steten Beaufsichtigung des Apparates. Man erhielt
e Flüssigkeit, in welcher wesentlich schwefligsaures und schwefel-
ures Eisen gelöst war. Solche Flüssigkeit kann man nicht einfach ab-
ssen lassen, und man dachte deshalb daran, sie zu verwenden. Das
ndampfen der Flüssigkeit ergab eine Salzmasse mit 54 Proc. Schwefel-
ure, 13 Proc. Eisen und 10,5 Proc. Zink, ein Stoff, den man auf
uchende Schwefelsäure verarbeiten wollte. Der dabei erhaltene poröse
ückstand sollte entweder wieder als Absorptionsmaterial dienen oder
er auf andere Weise zweckmässig verwerthet werden. Dabei hatte
an eine Fabrikation im Auge, ähnlich der von v. Starck in Böhmen
triebenen (Jahresbericht 1873 S. 220). Das Verfahren wurde s. Z.
ieder aufgegeben.

Von den in Stolberg gemachten Versuchen ist das erste Verfahren
ls misslungen zu betrachten; das zweite ist ebenfalls misslungen, wenn
an es nicht fertig bringt, Muffeln von genügender Widerstandsfähigkeit
erzustellen. Die Stolberger Gesellschaft ist dazu übergegangen,
Muffeln mit Bauxitzusatz zu verwenden, aber auch ohne Erfolg. Es
ollen nun Muffeln nach einem Patente angefertigt werden, das vor
Kurzem A. Landsberg genommen hat, und damit werden die Ver-
uche wieder aufgenommen. Der Hauptübelstand des letzten Verfahrens
ist, dass man die erhaltene Flüssigkeit nicht fortlaufen lassen kann, weil
sie für die Umgebung in Folge ihrer Zusammensetzung schädlichen Ein-
fluss ausüben würde. Dieselbe nach der Ansicht Aarland's einzu-
dampfen und zur Darstellung rauchender Schwefelsäure zu benutzen,
würde zu weit führen, da dies eine vollständige Fabrikation für sich
bilden würde.

Beseitigung und Verwerthung der Scheidereigase,

von H. Rössler[1]). Die beim Auflösen von Silber und Kupfer in Schwefelsäure im Grossen aus den Scheidekesseln entweichenden Gase enthalten bekanntlich neben den durch Zersetzung entstandenen Schwefligsäure- und Wasserdämpfen immer auch eine beträchtliche Menge bei der Entwickelung mitgerissener verdampfter Schwefelsäure. Viele Versuche haben ergeben, dass bei der jetzt üblichen Art zu arbeiten der Gehalt im grossen Durchschnitt etwa 100 Grm. Schwefligsäure und 20 Grm. Schwefelsäure auf 1 Kubikm. beträgt, während das Uebrige aus atmosphärischer Luft und etwas Wasserdampf besteht. Da in der Frankfurter Scheideanstalt während ihres stärksten Ganges im Jahre 1876 täglich etwa 700 Kilogrm. Schwefligsäure oder 260 Kubikm. entwickelt wurden, so müssen zu jener Zeit etwa 7000 Kubikm. im Tag von obigem Gasgemisch aus den Abzugskanälen entwichen sein. Der Gehalt an Schwefligsäure, welcher unter diesen Verhältnissen in den Scheidereigasen etwa 4 Vol.-Proc. oder 7 Gew.-Proc. beträgt, würde weit höher zu treiben sein, wenn nicht beim Auflösen des Metalles beständiges Umrühren und Nachgiessen von Säure nöthig wäre. Das wasserfreie schwefelsaure Kupferoxyd, welches beim Auflösen von Kupfer haltigem Scheidegut entsteht, umhüllt nämlich das noch ungelöste Metall und muss durch Umrühren und Nachgiessen vor dem Anbacken am Boden bewahrt werden; in Folge davon kann der Kessel nie ganz verschlossen werden und es dringt immer eine grössere Menge von Luft mit ein, welche die Gase verdünnt. Wollte man aber durch Hemmung des Zuges einen Ueberschuss an Luft zurückhalten, so würde das Entweichen der Gase bei der Eingussöffnung zeitweise nicht zu vermeiden sein und die Luft des Arbeitsraumes durch schweflige Säure verdorben werden. Dieser Umstand nun gerade ist es, welcher die für die ganze Folge der Behandlung der Dämpfe wichtige Eigenthümlichkeit verursacht. Die bei der Entwickelung mitgerissenen Schwefelsäuredämpfe, welche ohne Beimengung von atmosphärischer Luft farblos und durchsichtig wären, verwandeln sich nämlich durch Mischung mit Luft in dichte weisse Nebel, welche vom Abzugschornstein aus weithin sichtbar bleiben und bei ungünstiger Witterung sich niedersenken. Die weissen Schwefelsäurenebel sind ausserordentlich schwer von Wasser absorbirbar, wie denn auch die Absorption der Schwefligsäure durch Beimengung der vielen Luft ganz ausserordentlich erschwert wird. Diese Nebel bestehen nicht mehr aus dampfförmiger Schwefelsäure, sondern sind zu Flüssigkeit verdichtete feine Nebeltröpfchen, welche durch einen Asbestpfropf zurückgehalten werden. Diese Filtration im Grossen anzuwenden, liegt nahe, indem es erfahrungsgemäss gerade die Schwefelsäurenebel sind, welche sich in der Nachbarschaft der Scheideanstalten bemerkbar machen, während die leichtere Schwefligsäure von einem gut ziehenden Schornstein hoch in die Luft getrieben und zerstreut werden kann. Versuche aber haben gezeigt, dass sich derartige Filtrationen im Grossen doch nicht durchführen lassen, ohne den Zug zu sehr

---

1) Dingl. Journ. 242 p. *278.

zu hemmen; auch wäre immerhin die Frage dadurch nur zum Theil gelöst worden, da auch die Schwefligsäure an der Luft allmälig wieder in Schwefelsäure übergeht und dann ähnliche Wirkungen erzeugt.

Was die Analyse der Scheidereigase anlangt, welche bei den in der Folge beschriebenen Versuchen sehr häufig ausgeführt werden musste, so genügt es zu einer oberflächlichen Bestimmung, durch einen Aspirator ein bestimmtes Volumen der Gase zur Absorption durch ein Gefäss mit dünner Natronlauge zu leiten, in deren einen Hälfte dann die Schwefelsäure, durch Chlorbaryum niedergeschlagen, während in der anderen die Schwefligsäure mit Chamäleonlösung titrirt werden kann. Da jedoch das letztere durchaus nicht zuverlässig ist, indem bei dieser Art des Arbeitens immer ein Theil der Schwefligsäure der Absorption entgeht, und weil endlich die Schwefelsäure durch Oxydation von Schwefligsäure in der Vorschlagsflüssigkeit immer zu hoch sich ergiebt, so saugt man, falls es sich um genauere Bestimmungen handelt, ein gemessenes Volum der Gase durch eine bestimmte Menge von titrirter Jodlösung und berechnet die Schwefligsäure aus dem verbrauchten Jod, indem man das noch unverbrauchte durch Titration bestimmt und von dem ganzen Betrag abzieht. Noch besser saugt man so lange das Gas durch einen graduirten Aspirator in die mit Stärke gefärbte Jodlösung, bis sie entfärbt wird. Die Schwefligsäure wird durch das verbrauchte Jod zu Schwefelsäure oxydirt und kann daraus auf die abgesaugte Gasmenge berechnet werden. In der Lösung hat man nun sowohl die aus der Schwefligsäure gebildete, als auch die ursprünglich vorhandene Schwefelsäure; es können diese gemeinsam durch Baryt ausgefällt und die letztere durch Abziehen der ersteren von dem Gesammtbetrag bestimmt werden (vgl. S. 173).

Es ist bekannt, dass jetzt auf den Hüttenwerken in Freiberg, Mansfeld, am Harz, in Stolberg u. a. O. der allergrösste Theil der früher im Hüttenrauch enthaltenen schwefligen Säure und Schwefelsäure zur Fabrikation von Schwefelsäure in Bleikammern Verwendung findet (S. 171); es setzt diese Arbeit aber immer einen gewissen Gehalt (6 bis 8 Vol.-Proc.) an Schwefligsäure in den Gasen voraus, um erfolgreich betrieben werden zu können, was sehr oft, wie z. B. beim Todtrösten der Blende und bei manchen anderen Röstprocessen, zumal wenn Feuerungs- und Röstgase gemeinsam entweichen, nicht erreicht werden kann. Es handelt sich hier vielmehr oft nur um Bruchtheile oder höchstens um 2 bis 3 Vol.-Proc., wobei sich eine Schwefelsäurefabrikation in der Kammer ebenso wenig rentiren wird wie bei einer Scheideanstalt. Die Norddeutsche Affinerie in Hamburg hat allerdings eine Bleikammer angelegt, in der neben Röstgasen auch die Scheidereigase in Schwefelsäure übergeführt werden und welche gut arbeiten soll; bei der unregelmässigen Entwickelung der Scheidereigase wird es aber wohl kaum möglich sein, wenigstens mit ihnen allein die Kammer in regelmässigem Betrieb zu erhalten und auch pecuniär gute Resultate zu erzielen.

In der Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt hatte man bis zum Jahre 1867 die folgende Einrichtung getroffen: Die Dünste gingen durch einen langen Bleikanal, in welchem sich Vorschlagswasser befand, nach einem hohen bleiernen Abzugsschlot und wurden an mehreren Stellen durch Dampfstrahlen fortgetrieben. Bei nicht zu starkem Betriebe blieb der grösste Theil der mitgerissenen Schwefelsäure in den Kanälen zurück, während die Schwefligsäure fast ganz in die Luft entwich. Als aber in den Jahren 1873 bis 1879 die Scheidemenge durch Uebernahme der grossen Arbeiten für die Reichsregierung sich so ausserordentlich vermehrte, genügte diese Einrichtung keineswegs mehr. Man stellte nun verschiedene Versuchsarbeiten an, welche im Anfang darauf hinausliefen, die mitverdampfte nebelförmige Schwefelsäure zu Schwefligsäure, die man für weniger schädlich halten musste, zu reduciren. Zu diesem Ende führte man die Gase unter dem Rost eines Koksfeuers ein und es wurden da in der That, wenn die Koksschicht hoch genug war, die Schwefelsäurenebel vollständig zu Schwefligsäure reducirt, so dass nahe hinter dem Feuer keine Schwefelsäure mehr vorhanden war. Es konnte aber nicht vermieden werden, dass die hohe Temperatur in dem Abzugskanal hinter dem Feuer die theilweise Oxydation und Rückbildung von Schwefelsäure begünstigte, so dass beim Austritt aus dem Schornstein doch wieder ein beträchtlicher Gehalt von letzterer zu bemerken war. Ueberdies wurde der Zug, wenn wirklich die Schicht von glühenden Koks hoch genug war, um wirksam zu sein, so ausserordentlich gehemmt, dass die Sache sich auf die Dauer nicht durchführen liess (vgl. S. 171).

Man ging jetzt dazu über, die Gase durch vielfache und innige Berührung mit Wasser in grossen massigen Condensationseinrichtungen von Schwefelsäure und Schwefligsäure zu befreien. Ein viereckiger Thurm von 9 Quadratm. Durchschnitt und 20 Meter Höhe wurde ganz voll grosser Koksstücke gefüllt und durch einen Wasserregen fortwährend begossen. Die Gase, welche durch einen langen Kanal, in welchem ebenfalls ein feiner Wasserregen herunterfloss, nach dem Thurm geleitet wurden und dort langsam emporstiegen, fanden weit mehr Wasser, als sie zu ihrer vollständigen Absorption bedurft hätten, und wurden dabei auch von etwa 100° auf 30° abgekühlt; trotz alledem wurde von der Schwefelsäure nur ungefähr $^1/_2$ und von der Schwefligsäure blos $^1/_4$ zurückgehalten, so dass die Proben, welche am Ende der Condensationsvorrichtung abgesaugt wurden, etwa 75 Grm. schweflige Säure und 10 Grm. Schwefelsäure im Kubikm. ergaben, wenn die zu gleicher Zeit dicht hinter den Scheidekesseln genommenen Proben ungefähr 100 Grm. schweflige Säure und 20 Grm. Schwefelsäure enthielten. Und um dies zu erreichen, mussten täglich an 30 Kubikm. Wasser laufen, welches nur Bruchtheile von Procent an Schwefelsäure und Schwefligsäure aufnahm und gänzlich werthlos blieb. Die Absorption kostete also viel Geld und wirkte durchaus nicht vollkommen. Die Koksfüllung wurde nun herausgenommen und an ihrer Stelle wurden eine Anzahl Wasserzer-

stäubungsvorrichtungen angebracht, welche den ganzen Raum des Thurmes und der Kanäle mit äusserst feinem Wasserstaub erfüllten. Es dienten dazu kleine Plättchen von Platin, auf welche durch dicht davor stehende, ebenfalls aus Platin gefertigte, kleine Düsen Wasser mit 2 bis 3 Atm. Druck getrieben und dadurch zu dem feinsten nebelförmigen Staub zerkleinert wurde. Man verbrauchte dieselbe Menge Wasser wie vorher bei der Koksfüllung und der Erfolg war auch in so fern etwas besser, als jetzt von der Schwefelsäure etwa $^3/_4$ zurückgehalten wurden, während von der schwefligen Säure nach wie vor $^3/_4$ unabsorbirt durchgingen. Das ablaufende Wasser enthielt nur einen Bruchtheil von 1 Proc. schwefliger Säure, während es fähig wäre, über 4 Proc. von diesem Gas aufzunehmen. Offenbar wirkt der den niederfallenden Wassertheilchen entgegentretende Luftzug der Aufnahme des Gases zu sehr entgegen. Bei dieser Vorrichtung war also der ursprüngliche Gehalt der Gase von etwa 100 Grm. Schwefligsäure und 20 Grm. Schwefelsäure auf 75 Grm. Schwefligsäure und 5 Grm. Schwefelsäure in 1 Kubikm. zurückgegangen — ein Resultat, das bei den immerhin nicht unbedeutenden, durchaus unrentablen Ausgaben noch lange nicht befriedigend genannt werden kann.

Die jetzige Condensationsvorrichtung nun, welche einen ganz durchschlagenden Erfolg erzielt, beruht zunächst auf dem Princip, nicht wie zuletzt die Dämpfe durch in der Luft zerstäubtes Wasser niederzuschlagen, sondern vielmehr die Dämpfe unter Wasser selbst zu zerstäuben. Schon früher waren Versuche gemacht worden, die Gase aus den Abzugskanälen durch Körting'sche Dampfstrahlgebläse abzusaugen und durch Wasser zu treiben, aber mit ungenügendem Erfolg. Die grossen Gasblasen wurden beim Durchstreichen durch das Vorschlagswasser offenbar nur an der Oberfläche entsäuert und blieben im Innern unverändert, so dass, selbst wenn statt Wasser eine Natronlösung als Vorschlagsflüssigkeit angewendet, nur ein sehr geringer Theil der Schwefelsäure und schwefligen Säure absorbirt wurde. Um einen besseren Erfolg zu erzielen, lag der Gedanke nahe, die Gasblasen durch einen weiten, mit vielen kleinen Löchern versehenen Ring von Blei (Fig. 21 S. 188) in die Flüssigkeit austreten zu lassen, um mehr Oberfläche für die Einwirkung derselben zu schaffen und so eine bessere Condensation zu ermöglichen. Die Summe der Querschnitte sämmtlicher kleiner Löcher nimmt man vortheilhaft $1^1/_2$mal so gross als den Querschnitt des Druckrohres. Die Wirkung dieser Vertheilung ist, was die Schwefelsäurenebel betrifft, in der That eine überraschende, wie schon der äussere Anschein belehrt; denn während früher beim Gang der Scheidekessel ein dichter weisser Rauch aus dem Schornstein entstieg und weithin sichtbar blieb, sieht man jetzt, nachdem die Gase durch den Apparat gegangen, gar nichts mehr von denselben. Das in der Scheideanstalt jetzt angewendete Vorschlagsgefäss ist nur 2 Meter hoch und zur Hälfte gefüllt; das Gefäss ist etwa 1,20 Meter weit, während der Bleiring einen Durchmesser von 1 Meter und eine lichte Weite von 12 Centim. besitzt. Derselbe hängt

mit dem Druckrohr *c* durch 3 Verbindungsstutzen zusammen und enthält die kleinen Löcher auf seiner unteren Seite, damit die Flüssigkeit möglichst heftig in dem Gefäss herumgewirbelt wird. Das Vorschlagswasser geht in eine dünne Schwefelsäure von 15 bis 20° über, deren Gewinnung schon die Kosten des Dampfes bezahlt.

Fig. 21.



So war denn der Rauch auf einfache und nicht kostspielige Art von dem schädlichsten Bestandtheil, der mitgerissenen Schwefelsäure, vollständig befreit und man hätte damit schon einstweilen zufrieden sein können; denn die farblose, gasförmige und leichtere schweflige Säure macht sich überhaupt weniger bemerkbar. Aber die Beobachtungen bei der Wirksamkeit des Apparates führten von selbst zu weiterer Vervollkommnung und damit auch zur Oxydation und Absorption des grössten Theiles der schwefligen Säure. Sehr bald fand sich nämlich, dass die in dem Vorschlagswasser gewonnene Schwefelsäure weit mehr war, als den in den Gasen enthaltenen Schwefelsäuredämpfen entsprach. Es musste sich also bei dem Durchblasen in so fein vertheiltem Zustande mehr schweflige Säure als sonst oxydirt haben, was auch bei der innigen Mengung mit überschüssiger Luft und Wasserdampf und bei der hohen Temperatur erklärlich erscheint. Weit mehr aber noch nahm die Menge der absorbirten Schwefelsäure zu, als während des Ganges des Apparates Cementkupfer in das Gefäss geworfen wurde, welches, in demselben herum wirbelnd, durch den überschüssigen Sauerstoff unter Mitwirkung der vorhandenen Säure in Kupfervitriol verwandelt wurde. Während, dem Gehalt der Gase entsprechend, nur 20 Grm. Schwefelsäure auf 1 Kubikm. hätten abgesetzt werden sollen, fanden sich jetzt über 100 Grm. vor und die Untersuchung der Gase ergab, dass nicht allein alle vor dem Apparat vorhandene Schwefelsäure, sondern auch 80 bis 90 Procent der Schwefligsäure zurückgehalten wurden, während in dem Apparat eine bis 35° Be. starke ziemlich gesättigte Kupfervitriollösung entstanden war. Da auch nach Aufzehren alles Kupfers die oxydirende Kraft des Apparates dieselbe bleibt, so ist es klar, dass diese kräftige Wirkung allein der Kupfervitriollösung zu verdanken ist; ihre Gegenwart muss den Sauerstoff befähigen, die Schwefligsäure leichter zu oxydiren; sie muss den Träger des Sauerstoffes bilden, ganz ähnlich wie die salpetrige Säure in der Schwefelsäurekammer. Zur näheren Aufklärung dieser Wirkung dient der folgende Versuch. Starke saure Kupfervitriollösung wird mit überschüssigem Kupfer gekocht; sie verliert dabei die schön blaue Farbe und wird grünlich missfarbig. Beim Verdünnen mit Wasser fällt alsdann metallisches Kupfer und beim Versetzen mit Kochsalzlösung Kupferchlorür aus. Es ist also durch die

reducirende Wirkung des metallischen Kupfers in der Vitriollösung etwas schwefelsaures Kupferoxydul entstanden, welches in der stark sauren Flüssigkeit gelöst bleibt, beim Verdünnen mit Wasser aber als unbeständig in metallisches Kupfer und Kupfervitriol zerfällt. Bläst man aber in die oxydulhaltige Lösung längere Zeit Luft ein, so wird sie wieder rein blau und lässt dann weder beim Verdünnen metallisches Kupfer, noch beim Versetzen mit Kochsalz Chlorür ausfallen, weil das Oxydul durch die Luft schon wieder in das Oxyd übergeführt worden ist. Ebenso wirkt nun offenbar auch die Schwefligsäure auf die Kupfervitriollösung ein: es entsteht Kupferoxydulsalz, welches im nächsten Augenblick durch Sauerstoff oxydirt, dann wieder durch schweflige Säure reducirt wird u. s. w.; die Vitriollösung vertritt in Wirklichkeit die Stelle der salpetrigen Säure in der Schwefelsäurekammer, indem sie die Vermittlung der Oxydation übernimmt.

Für die Frankfurter Scheideanstalt ist, wie aus dem Gesagten hervorgeht, die Frage, welche ihr Jahre lang vielfache Schwierigkeiten gemacht hat, auf die befriedigendste Art gelöst: Die Schwefelsäurenebel und der allergrösste Theil der sich entwickelnden Schwefligsäure werden wiedergewonnen in Form einer starken Kupfervitriollösung, deren Produkt die Kosten der Anlage und des verbrauchten Brennmaterials reichlich deckt. Es kann hier bemerkt werden, dass auch die rothen, Salpetrigsäure haltenden Dämpfe, welche bei der Auflösung von Silber in Salpetersäure zur Höllensteinfabrikation entstehen, mit in den Apparat geblasen und da zur Oxydation von schwefliger Säure verwendet werden. Auch bei anderen chemischen Processen wird sich der Apparat sicher mit Vortheil anwenden lassen, so speciell zur Fabrikation von Schwefelsäure aus Schwefligsäure und Schwefelsäure haltenden Röstgasen ohne die kostspielige Anlage von Bleikammern. Dabei werden sich auch verflüchtigte und durch den Zug mitgerissene werthvolle Metalltheilchen in dem Condensationsgefäss absetzen und leicht wieder gewinnen lassen. Das Princip des ersten Winkler'schen Versuches, wonach eine Salpetersäure haltige, etwa 60° Be. zeigende Schwefelsäure, ohne Verlust von Stickstoff, durch direkte Berührung mit einem Gemenge von Luft und Schwefligsäure die letztere in Schwefelsäure überführt, muss mit dem neuen Apparat jedenfalls bessere Resultate geben als ein noch so grosser Thurm. Aber auch die Wirkung eines Kupfervitriolgehaltes in der vorzuschlagenden 60°-Schwefelsäure wird, falls man nur das richtige Verhältniss zwischen Luft, Schwefligsäure und Wasserdampf einhalten kann, in Betracht zu ziehen sein und vielleicht noch einmal weitergehende Anwendung finden.

Kosmann in Beuthen (D. R. P. Nr. 13,123) verwendet zur Unschädlichmachung der Schwefligsäure wieder Schwefelcalcium (S. 182), welches aus den bei der Entsäuerung der Grubenwässer erhaltenen Gypsschlamme durch Glühen mit Kohle dargestellt wird. Die Schwefelcalciumlösung wird in einen Behälter gehoben, welcher in etwas mehr als halber Höhe des Condensationsthurmes in dessen Nähe aufgestellt

wird; aus dem Behälter fliesst die Lauge durch Röhren, in welchen Stellhähne zur Regulirung des Ausflusses angebracht sind, in bedeckte Gerinne, welche in halber Höhe auf den beiden Längsseiten an der äusseren Seite des Condensationsthurmes festgelegt sind. Neben diesen Gerinnen und parallel mit denselben werden Röhren von 4 bis 5 Centim. Durchmesser zur Dampfleitung angebracht, von welchen dünnere Abzweigungen in jede Condensationskammer in der Mittelebene derselben eingeführt werden. Diese Röhrchen sind an ihrer Mündung mit doppelten Düsen nach Art der Zerstäubungsapparate versehen, mittels welcher durch die erzeugte Luftverdünnung die in dem Gerinne zufliessende Schwefelcalciumlauge angesaugt und dann mit dem austretenden Wasserdampf in zerstäubtem Zustande mit den Röstgasen in Berührung gebracht wird. Die Mündungen der Injectionsröhren erhalten dabei eine gewisse Neigung, so dass die einzuspritzende Flüssigkeit immer dem Strome der Gase folgt, also bei aufsteigendem Strome derselben aufwärts, bei niedergehendem Gasstrom abwärts gerichtet ist. Dabei erfahren die Gase keine Abkühlung, vielmehr wird durch den eintretenden Dampf die Expansion des Gasgemenges erhöht und dessen Beweglichkeit dadurch gefördert, und wird durch den einhüllenden Wasserdampf jede Entzündung des sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgases oder des sich in statu nascendi abscheidenden Schwefels verhindert. Der bei der Neutralisation der in den Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure mittels Calciumsulfhydrats statthabende chemische Vorgang wird durch folgende Formeln ausgedrückt: $2SO_2 + CaH_2S_2 + 2H_2O = 2S + H_2S + (CaSO_4 + 2H_2O)$, oder $2SO_2 + CaS,HS + 2HO = 2S + HS + CaO,SO_3,2HO$, und auch $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$, so dass das Endresultat in der Gesammtformel zusammengefasst werden kann: $5SO_2 + 2CaH_2S_2 + 2H_2O = 7S + 2(CaSO_4 + 2H_2O)$ oder $5SO_2 + 2CaS,HS + 2HO = 7S + 2(CaO,SO_3,2HO)$. Bei der Neutralisirung der Schwefligsäure mittels Calciumsulfhydrats werden Schwefel und Gyps abgeschieden. Der erstere wird aus dem Gemenge beider durch überhitzte Dämpfe extrahirt und der Gyps bleibt zurück, um in den Kreislauf der vorstehend beschriebenen Operationen nach Bedarf zurückzugehen (vgl. jedoch S. 182).

Wo die Schwefligsäure haltigen Gase zur Schwefelsäurefabrikation zu verdünnt sind (vgl. Jahresb. 1876 S. 557), da treten Schwierigkeiten auf, welche nach Wedding[1]) bisher noch nirgends vollständig überwunden sind. Das gilt namentlich beim Rösten der metallischen Steine (Bleistein, Kupferstein) und vieler Zinkblenden. In einer solchen Lage befand sich das fiskalische Hüttenwerk zu Lautenthal (Jahresb. 1880 S. 253). Vergeblich versuchte man, nachdem sich die Schwefelsäurefabrikation mit Salpetersäure als vollkommen unrentabel bewiesen hatte, alle bisher mit grösserem oder geringerem Erfolg anderweit angewendeten Hülfsmittel, Verdünnung der Gase durch Luft, Absorption derselben

1) Sitzungsber. des Vereins für Gewerbfl. 1881 p. 200.

/asser, Kalkstein, Thon, mit oder ohne theilweise Bildung und ation von Schwefelsäure, Zersetzung in Schwefel durch Kohle, lwasserstoff, Schwefelbaryum, Schwefelnatrium, Bildung von (Eisenvitriol, Alaun, Gyps, Glaubersalz) u. s. w. Alles miss-weder, oder verursachte so grosse Kosten, dass an eine praktische ing der fraglichen Processe nicht zu denken war. Da gelang abel ein Verfahren aufzufinden, durch welches sich nicht nur eine hung des bei einem anderen Processe dort gewonnenen Zink-möglichen liess, sondern durch welches gleichzeitig die Schwefligllkommen absorbirt werden konnte. Es beruht auf der Be-eines angefeuchteten Gemenges von Zinkoxyd und basisch saurem Zink. Dies absorbirt die Schwefligsäure und verwandelt chwefligsaures Zink, welches geglüht die Schwefligsäure wieder und von neuem in den ursprünglichen Zustand übergeht.

n ist zu Lautenthal jetzt mit dem Bau einer zur Ausführung des ns im Grossen bestimmten Anlage beschäftigt. Die Steine wer-eschlossenen Stadeln geröstet, die Gase abgekühlt und durch den onsapparat geleitet, in dem das Absorptionsmittel auf Hürden itet liegt. Das schwefligsaure Zink wird dann in Muffeln unter ahme von Kohle geglüht und in den ursprünglichen Zustand ihrt, während die concentrirte Schwefligsäure in den bestehenden mern zu Schwefelsäure verwandelt werden kann.

Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff.

Herstellung von Schwefelkohlenstoff aus Pyrit bois wird mit etwas abgeändertem Ofen beschrieben[1] (vergl. 1880 S. *227). — Zum Reinigen von Schwefelkohlen-hüttelt ihn Allary[2] mit einer Lösung von Kaliumpermanganat, einigemal mit Wasser und filtrirt den vom Wasser getrennten lkohlenstoff durch ein trocknes Filter. Er soll vor Tageslicht t aufbewahrt werden.

r Nachweisung von Schwefelkohlenstoff führt diesen agno[3] in Xanthogenat über. Der in der neutralisirten Lösung upfersulfat entstehende gelbe Niederschlag enthält auf 1 Aeq. lkohlenstoff 1 Aeq. Kupfer. Zur maassanalytischen Bestimmung n von einer Zehntelnormal-Kupfersulfatlösung zu der mit Essig-eutralisirten Xanthogenatlösung so lange zugefügt, bis ein Tüpfel-mit gelbem Blutlaugensalz einen bemerkbaren Ueberschuss an salz erkennen lässt. 1 Kubikcentim. der Kupferlösung entspricht lligrm. Schwefelkohlenstoff.

ur Verwendung von Schwefelkohlenstoff gegen die

) Revue industr. 1881 p. *255.
) Bullet. de la soc. chim. 35 p. 491.
) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1880 p. 2438.

Phylloxera mischt J. Lafaurie[1]) 100 Th. einer 4procentigen Lösung von Japanmoos (Agaragar) bei 35 bis 40° mit 80 Th. Schwefelkohlenstoff. Die erkaltete feste Masse wird in Stücke zerschnitten und am Fusse der Weinstöcke eingegraben. — Ch. Bourdon will den Schwefelkohlenstoff dampfförmig, J. D. Catta denselben in wässeriger Lösung anwenden. Nach Mouilleffert ist dagegen die Anwendung des Kaliumsulfocarbonates zu empfehlen[2]).

Schwefelkohlenstoff zum Treiben von Maschinen. W. S. Colwell in Pittsburg, Pens. (*D. R. P. Nr. 12,198) macht den Vorschlag, Locomotiven mit Dämpfen von Schwefelkohlenstoff zu treiben, welche bei 124° einen Druck von 13 Kilogrm. auf 1 Quadratcentim. ausüben sollen. Die aus der Maschine entweichenden Dämpfe werden durch Kühlvorrichtungen wieder verdichtet, um von Neuem verwendet zu werden.

Ueber eine Farbenreaction der Sulfhydrate. Nach P. Claesson[3]) geben Sulfide und Bisulfide keine Farbenreaction mit Eisenchlorid. Dagegen werden durch einige Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung Methylsulfhydrat, Aethyl-, Amyl-, Benzol- und Toluolsulfhydrat und Thiacetsäure dunkel rothbraun gefärbt, Thioglycolsäure und Thiomilchsäure dunkel rothviolett, Rhodansalze und unterschwefligsaure Verbindungen dunkelroth; die Sulfhydrate der Alkalien und alkalischen Erden werden grün gefärbt. Alle zeigen somit in der That mit Eisenchlorid scharfe Farbenreactionen, die entweder blutroth oder dunkelroth sind und in braun oder violett spielen; nur die Metallsulfhydrate geben eine beinahe rein grüne Farbe.

Ammoniak.

Zur synthetischen Herstellung von Ammoniak aus dem Stickstoff der atmosphärischen Luft wollen W. Müller in Antwerpen und E. Geisenberger in Brüssel (*D. R. P. Nr. 11,489) Feuergase mittelst Kalk von Kohlensäure befreien, ferner über glühenden Koks Wasserdampf leiten und den so erhaltenen Wasserstoff mit dem Stickstoff mittels durchschlagender elektrischer Funken zu Ammoniak verbinden. Nach einem zweiten Vorschlage (*D. R. P. Nr. 12,364) sollen die durch Erhitzen von alkalischen Nitraten erhaltenen gasförmigen Zersetzungsprodukte mit Wasserdampf über glühende Kohlen geleitet werden. Der alkalische Rückstand wird durch Einwirkung von Sauerstoff und Stickstoff unter dem Einfluss des elektrischen Stromes wieder in das ursprüngliche Salz zurückverwandelt (vgl. Jahresb. 1880 S. 359).

G. Th. Glover in Belfast (Engl. P. 1880 Nr. 1890) will über

1) Compt. rend. 91 p. 964.
2) Compt. rend. 92 p. 218, 343 und 904.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 411.

zur Rothglut erhitzte Kohlen oder bituminöse Schiefer Stickstoff reiche Feuergase, gemischt mit Wasserdampf und Chlorwasserstoffsäure, leiten. Das dadurch gebildete Chlorammonium soll durch Abkühlung verdichtet oder es sollen die Dämpfe in Schwefelsäure geleitet werden, zur Bildung von schwefelsaurem Ammonium, während die entweichende Salzsäure anderweitig verdichtet wird.

N. Basset in Paris (Engl. P. 1879 N. 4338) will mit Borsäure getränkte Kohle mit einer Schicht Magnesia, Kalk, Manganoxyd u. dgl. bedeckt in einer Retorte erhitzen und über das Gemisch Stickstoff leiten. Hat sich eine genügende Menge Stickstoffbor gebildet, so wird Wasserdampf eingeleitet und das gebildete Ammoniak abgeführt. — G. N. Tucker in London (D. R. P. Nr. 13,392) will Ammoniak synthetisch mittels Borstickstoff und Wasserdampf herstellen. Zu diesem Zweck mischt er mit borsaurem Alkali getränkte Kohle mit den Carbonaten der alkalischen Erden oder den Oxyden von Mangan, Antimon, Eisen, Titan haltigem Eisen oder den Borverbindungen dieser Metalle, erhitzt in Retorten zur starken Rothglut, lässt an Stickstoff reiche Luft einströmen und, nachdem sich der Stickstoff mit dem reducirten Bor verbunden hat, Wasserdampf, welcher, durch Kohle und Metall zersetzt, den zur Vereinigung mit dem Stickstoff nöthigen Wasserstoff liefert. Es kann auch Luft oder Stickstoff und Wasserdampf im Verhältniss von 3 Vol. Dampf auf 1 Vol. Stickstoff zugleich in die Retorte geführt werden. Die erhaltene Asche wird ausgelaugt, um wieder borsaures Alkali zur Imprägnirung von Kohle zu gewinnen, während die unlöslichen metallischen Rückstände wieder zum Ueberziehen der getränkten Kohle dienen. Die entwickelten Gase gehen durch Kalkmilch, um von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und theerigen Stoffen befreit zu werden. Soll schwefelsaures Ammonium hergestellt werden, so wird das Ammoniakgas mit Verbrennungsgasen zusammengebracht und das Ammoniumcarbonat durch Behandlung von Gyps in Sulfat übergeführt.

Nach den Versuchen von G. S. Johnson[1]) bildet sich Ammoniak, wenn man über rothglühenden Platinschwamm Stickstoff mit Wasserstoff gemischt streichen lässt, oder Stickstoff über kalten, mit Wasserstoff beladenen Platinschwamm; doch muss der Stickstoff aus einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium und Salmiak entwickelt sein. Wird dieser Stickstoff vorher auf Rothglut erhitzt, oder wird derselbe aus der atmosphärischen Luft mittels glühendem Kupfer gewonnen, so bildet er kein Ammoniak; er scheint daher, ähnlich wie der Phosphor, in zwei Modificationen vorzukommen.

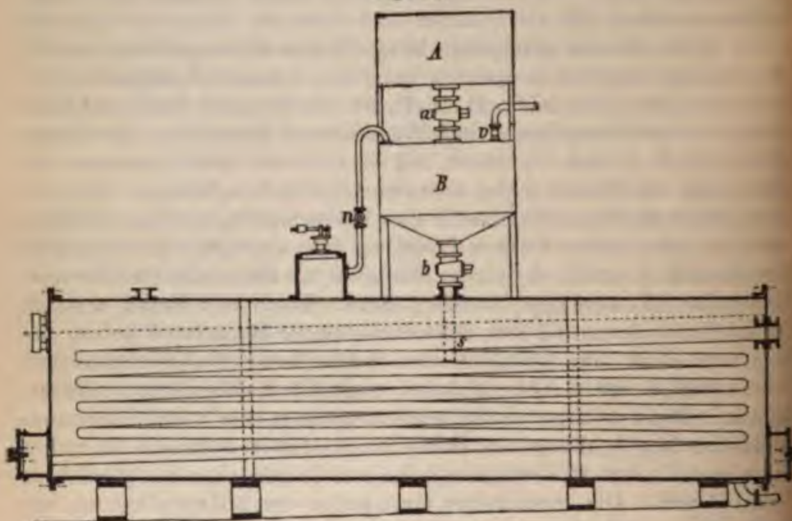
Th. G. Young in Kelly (Engl. P. 1880 Nr. 1700) lässt durch ein Gemisch von 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff elektrische Funken schlagen, um Ammoniak synthetisch darzustellen.

Apparat zur Entwicklung von Ammoniak aus Gaswässern von A. Hegener in Köln (*D. R. P. Nr. 11,669). Der

1) Chemic. News 43 p. 42 und 288.

Kessel (Fig. 22) wird mit Ammoniakwasser gefüllt und das letztere durch eine mit Dampf geheizte Schlange bis zum Siedepunkt erwärmt, so dass das freie und an Kohlensäure gebundene Ammoniak durch die Wärme ausgetrieben wird. Um nun noch die zurückbleibenden Ammoniakverbindungen zu zersetzen, sind über dem Kessel zwei über einander liegende Behälter aufgestellt. In dem oberen *A* wird Kalk

Fig. 22.



gelöscht; der untere *B* ist geschlossen und steht mit dem oberen durch einen Hahn *a* in Verbindung. Der Lufthahn *v* auf dem unteren Behälter dient dazu, die in letzteren eindringenden Ammoniakgase nach einer bestimmten Stelle durch ein Rohr abzuleiten, wenn man die Kalkmilch aus *A* einfliessen lässt. Soll nun die Kalkmilch in den Kessel gefüllt werden, so werden die Hähne *a* und *v* geschlossen, der Dampfhahn *n* und der Hahn *b* geöffnet, so dass die Kalkmilch durch das bis unter den Flüssigkeitsspiegel des Kessels reichende Speiserohr *s* in den Kessel einfliesst.

Um das im Gaswasser enthaltene Schwefelammonium in schwefelsaures Ammonium überzuführen, will Joung (Engl. P. 1880 Nr. 1310) die Destillationsprodukte mit atmosphärischer Luft gemischt über eine Feuerung hinweg zu den Condensationsgefässen leiten. (Da hierbei nicht nur der Schwefel zu Schwefligsäure und Schwefelsäure verbrennt, sondern auch Ammoniak zerstört wird, so ist dieser Vorschlag nicht empfehlenswerth.)

Zur Gewinnung von Ammoniak aus den Gasreinigungsmassen will Th. Richters in Breslau (D. R. P. Nr. 15,206) das frisch aus den Reinigern herausgenommene Eisen-

oxyd vor der jedesmaligen Regenerirung auslaugen oder ausdämpfen. Besonders empfehlenswerth ist die Behandlung der Reinigungsmasse mit Luft in einem mit Scheidewänden versehenen Kasten, da man hierbei die Regeneration mit der Gewinnung von Ammoniak vereinigt. Die Luft oxydirt das Schwefeleisen zu Eisenoxyd und Schwefel. Hierdurch tritt eine so bedeutende Wärmeentwicklung ein, dass das in den Reinigungsmassen enthaltene Ammoniak entweicht und sich mit dem Ueberschuss von Luft mischt, welcher es durch Behandlung mit Säure wieder entzogen wird.

Th. Richters in Breslau und L. Hagen in Magdeburg (D. R. P. Nr. 14,210) wollen zur Gewinnung von Ammoniak aus Abwässern, Fäcalstoffen u. dgl. diese in einem Behälter mit Kalk versetzen. Auf dem Boden des in Zellen abgetheilten Behälters liegen durchlöcherte Röhren, durch welche Luft in die Masse gepresst wird. Diese reisst das freigewordene Ammoniak mit sich und führt es in einen Gay-Lussac-Thurm, wo es von herunterrieselnder Schwefelsäure aufgenommen wird, während die vorhandenen Schwefelverbindungen von der Luft oxydirt werden. Von der zurückbleibenden Masse lässt man das Unlösliche in Klärbehältern sich absetzen und presst dasselbe erforderlichen Falles noch in Filterpressen aus. — In ähnlicher Weise wollen R. Brullé und A. Leclerc in Paris (Engl. P. 1880 Nr. 1086) Harn u. dgl. in dünner Schicht über erwärmte Flächen fliessen lassen, während ein darüber streichender Luftstrom Ammoniak und Ammoniumcarbonat mit sich fortnimmt. — L. Château[1]) beschreibt die Vorrichtung der Compagnie Urbain in Arcueil um die bei der Fabrikation von schwefelsaurem Ammonium aus Fäcalstoffen entweichenden übelriechenden Gase (Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoff u. dgl.) durch ein Kohlenfeuer zu verbrennen.

Herstellung von schwefelsaurem Ammonium aus Lederabfällen. Nach H. Proschwitzky in Stettin (*D. R. P. Nr. 10,957) füllt man die Retorten lagenweise mit 1 Th. Leder und 4 Th. Kalkstein und destillirt bei Rothglut. Das entwickelte Ammoniak wird in Schwefelsäure von 30° B. gelöst, um durch Abdampfen der Lösung Ammoniumsulfat zu erhalten, das entweichende Leuchtgas zum Heizen der Retorten verwendet, während die verkohlten Lederreste zum Düngen gebraucht werden sollen. — Th. Richters in Breslau (*D. R. P. Nr. 13,594) will zur Gewinnung von Ammoniak, Blutlaugensalz, Theer und Gas Lederabfälle, Blut, Wolle, Haare u. dgl. mit einer Lösung von Potasche durchtränken und trocknen. Die Massen werden dann in Retorten erhitzt, wobei eine Schmelzung nicht eintreten soll, und die gebildeten Produkte Ammoniak, Gas und Theer in bekannter Weise aufgefangen. Der Rückstand enthält Cyankalium, Kaliumcyanat, Kaliumsulfocyanat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrat, Schwefelkalium und Kohle. Durch Auslaugen bei Gegen-

1) Bullet. de la soc. chim. 35 p. 195.

wart von metallischem Eisen oder Eisenoxydul wird das Cyankalium in Ferrocyankalium umgewandelt. Nachdem dies abgeschieden ist, kann die Lösung wieder zum Imprägniren von Stickstoff haltigen Stoffen dienen. Das vorhandene Aetzkali wird durch Behandeln der Lösung mit Kohlensäure oder durch Kohlensäurezufuhr beim Darren in Carbonat verwandelt.

H. Grouven in Leipzig (*D. R. P. Nr. 13,718) beschreibt eine Abänderung des von ihm zur Gewinnung des Ammoniaks aus dem Stickstoff der Moore vorgeschlagenen Apparates.

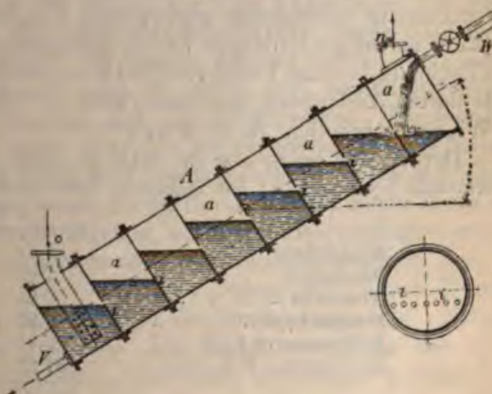
Der Apparat für die Destillation ammoniakalischer Flüssigkeiten von der Société anonyme des produits chimiques du Sud-Ouest in Paris (*D. R. P. Nr. 13,429) ist in Fig. 23 skizzirt. Die in dem Behälter *B*, durch welchen die von den Destillationsprodukten durchstrichene ovale Condensationsröhre *C* geht, bis auf etwa 30° vorgewärmte, Ammoniak haltige Flüssigkeit gelangt durch Rohr *r* in ovale Wärmeröhren, welche schlangenartig in dem Behälter *R* liegen. Der Ammoniakflüssigkeit entgegen fliessen die aus *D* kommenden wässerigen Destillationsrückstände, worauf die hierdurch auf 80 bis 90° erwärmte Ammoniakflüssigkeit durch die Röhre *e* in den Behälter *E* gedrückt wird. Von hier gelangt sie in den Destillationsraum *A*, wo sie so lange bleibt, bis das bei *K* angebrachte Thermometer 90° zeigt. Die aus dem Destillationsraume *P* eintretenden ammoniakalischen Dämpfe treten durch die von der Scheidewand *b* gelassene Oeffnung unter die winklig gebogene Scheidewand *s* in die Flüssigkeit und versetzen diese in wallende Bewegung, so dass in *A* etwa $^4/_5$ des vorhandenen Ammoniaks abdestillirt werden und durch *L* in die Condensationsröhre *C* treten. An der abwärts geneigten Röhre *H* befindet sich ein Ventil *h*, welches die überschüssigen Ammoniakdämpfe entweichen, Luft aber nicht eintreten lässt, so dass die Destillation im Rohr *H* in luftverdünntem Raume stattfindet. Die Temperatur der durch die Hahnröhre *a* aus *A* nach *P* gebrachten Flüssigkeit steigt bis auf 100°. Das freie Ammoniak entweicht hier vollständig, die Wasserdämpfe werden in *A* zurückgehalten. Im nächsten Behälter werden die Ammoniakverbindungen durch Kalkmilch zersetzt und halten infolge der Scheidewand *w* die entweichenden Dämpfe die Flüssigkeit in *P* in Bewegung. In den

Fig. 23.

hältern *F* und *G* sammelt sich concentrirtes Ammoniakwasser; überchüssige Ammoniakgase gehen durch Rohr *J* in den Säurebehälter. Da er Boden des Gefässes *G* von der Decke des Destillationsraumes *R* geildet ist, so wird hier Ammoniak entwickelt, welches durch Rohr *J* benfalls in den Säurebehälter geht, während das von Ammoniak befreite Vasser durch die kleine Röhre *g* in den Raum *P* fliesst. Die Rückände aus dem Destillationsraume gelangen durch das Hahnrohr *z* in as Absetzgefäss *D*, wobei der Kalk mittels des federnden Schabers *N* ufgerührt wird. Nachdem derselbe sich hier abgesetzt hat, strömt das arme Wasser durch Hahn *M* nach *R*, der diesen Behälter in ovalen öhren durchfliessenden Ammoniakflüssigkeit entgegen, und giebt an iese seine Wärme ab.

Moriz Honigmann in Grevenberg bei Aachen (*D. R. P. r. 12,889) beschreibt einen Destillations- und Absorptionspparat. Das cylindrische Gefäss *A* (Fig. 24 und 25) besteht aus ner beliebigen Anzahl von kleinen Cylindern *a*, deren Boden nach ner horizontalen Linie *i* durchlöchert ist. Die Gase oder Dämpfe treten i *o* in den Cylinder a, gehen bei *i* durch e Löcher der verhiedenen Abtheilunn *a* und verlassen i *n* den Cylinder *A*; eichzeitig kann die destillirende Flüsgkeit bei *W* einufen und bei *V* austen. Dient der pparat zur Absorpon, so tritt die nöthige lüssigkeit bei *W* n, durchläuft, dem asstrome entgegenehend, die Abtheiungen *a* und verlässt bei *V* den Apparat. Bei horizontaler Lage ürden die Gase oder Dämpfe durch die Löcher *i* streichen und über ie entgegenlaufende Flüssigkeit hinweggehen; neigt man aber den ylinder *A* gegen die Horizontale, so wird das Gas in jeder Abtheiung *a* eine der Neigung des Cylinders entsprechend hohe Schicht der ntgegenlaufenden Flüssigkeit durchstreichen müssen, wie Fig. 25 ndeutet.

Fig. 24 und 25.



J. L. Marsh (Engl. P. 1880 Nr. 3201) empfiehlt zur Entwickng von Ammoniak aus Ammoniumsalzen und Kalk einen wagrecht egenden Kessel mit Rührwerk, welcher mit Dampfmantel versehen t. — Martellière in Paris (Engl. P. 1880 Nr. 2963 u. 2964) will r Herstellung von schwefelsaurem Ammonium Gaswasser mit schwefel-

saurem Aluminium zersetzen, welches durch Behandlung von Thon mit Schwefelsäure erhalten wurde. Nach dem Absetzen des Thonerdehydrates soll die gebildete Ammoniumsulfatlösung abgedampft werden. Die Destillation von Ammoniak will er im theilweisen Vacuum ausführen.

Chlornatrium und Salinenwesen.

Das Salzvorkommen in der Permischen Formation Südrusslands bespricht A. Reh[1]). Man hat mit Ausbeutung derselben begonnen und damit eine voraussichtlich einst mächtig werdende Industrie ins Leben gerufen. Bei Bachmut ist mit einem 700 Fuss tiefen Bohrloche ein 45 Fuss mächtiges Steinsalzlager erschlossen, das ausgelaugt wird. Eine Siederei ist errichtet, welche jährlich 2 Millionen Pud Kochsalz (1 Pud = $16^2/_3$ Kilogrm.) producirt. Jetzt soll mit dieser Salzsiederei eine Soda-Fabrikation (Ammoniakverfahren) verbunden werden, die in jener Gegend einer glänzenden Zukunft entgegen geht. Bei Dekonofka, 20 Kilom. nordöstlich von Bachmut, hat man 1879 in einer Teufe von 370 Fuss ein 108 Fuss mächtiges Salzlager erbohrt, dessen bergmännische Gewinnung gegenwärtig vorbereitet wird. Ein drittes, 40 Fuss mächtiges Salzlager ist bei Slaviansk, 40 Kilom. nordwestlich von Bachmut, in einer Teufe von 500 Fuss erschlossen worden, das ebenfalls durch Auslaugung gewonnen wird. — Die Lagerungsverhältnisse in Wieliczka bespricht K. M. Paul[2]).

Der in der Salzgrube zu Hall in Tirol in grossen Massen vorkommende Breunerit hat folgende Zusammensetzung:

	Feinkörnig	Grobblätterig
Kieselsäure	1,54	0,77
Eisenoxyd	7,05	6,75
Thonerde	0,24	0,54
Manganoxyd	0,81	0,94
Kohlensaurer Kalk	3,05	4,86
Kohlensaure Magnesia	87,31	86,14
	100,00	100,00

A. Heppner[3]) empfiehlt denselben zur Neutralisation der Manganlaugen im Weldonprocess, als Zuschlag für Hochöfen u. dgl.

Die vortheilhafte Verlaugung des Haselgebirges behandelt eingehend A. Aigner[4]). — A. Schernthanner[5]) empfiehlt die Aigner'sche Wässerungsmethode für den Ausseer Salzberg, unter Mittheilung bezüglicher Versuche. — H. C. Hahn[6]) giebt Beiträge zur

1) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1881 p. 280.
2) Jahrb. der k. k. österr. geolog. Reichsanst. 30 Heft 4.
3) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 330.
4) Jahrb. für Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 1.
5) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 349 und 458.
6) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 369 und 389.

Fabrikation des Sonnensalzes (vgl. Jahresber. 1867 S. 232). Darnach kann jedes Salz durch Waschen mit der ursprünglichen, von Eisen befreiten, mehr oder weniger concentrirten Soole verbessert werden und ganz besonders die Sorten, welche ausser Gyps nur Chlorcalcium und Chlormagnesium enthalten. Die Praxis, bei der Fabrikation des Sonnensalzes sämmtliche Pfannen einer Reihe in eine Ebene zu legen und sie mit einander durch Schieber zu verbinden, so dass jede Abtheilung ungefähr 10—20 Covers beansprucht, erfüllt diesen Zweck nur in geringem Grade, indem zwar das Salz nächst den Concentrationspfannen gewaschen, dagegen dasjenige am anderen Ende, wo die Lauge sich ansammelt, um vieles schlechter wird. Da die Verbindungsschieber auch meistens von den Arbeitern nicht geschlossen werden, so treibt ein Wind, welcher dem Laufe der Laugen entgegenweht, die concentrirte Lauge theilweise stromaufwärts und verschlechtert dadurch das Salz wieder. Würde man ferner die letzte Lauge ebenfalls abziehen und das Salz mit concentrirter Soole oder wenig concentrirter Lauge waschen, so würde diese Portion Salz besonders verbessert werden. Am besten wird natürlich der Zweck erreicht, wenn man die Laugen in einer Pfanne sich gar nicht zu sehr ansammeln lässt, sondern vor jedem Auffüllen der Pfannen dieselbe ablässt und ebenso vor dem Ausschlagen des Salzes verfährt und das Salz mit eisenfreier concentrirter Soole oder wenig concentrirter Lauge wäscht. Zu diesem Zwecke müssen die Pfannen treppenförmig geordnet und dann sie selbst noch durch Querwände, welche mit Schiebern versehen sind, abgetheilt werden. Da die Höhe der Pfannen nur gering ist, so bietet die Anordnung meist keine Schwierigkeiten und vermehrte Arbeit wird reichlich durch die bedeutend bessere Qualität des Salzes ausgeglichen, da die Unreinigkeiten schon durch einmaliges Waschen mit Soole ungefähr auf die Hälfte verringert werden können. Das Grössenverhältniss der Concentrationspfannen und der einzelnen Salzpfannen hängt von der Concentration und Reinheit der Soole und von der Concentration der letzten Lauge ab. Nehmen wir z. B. die Saginaw'er Soole. Die Zusammensetzung der Soole und deren Produkte von der „New-York und Saginaw Saline“ ist folgende:

	Pumpsoole	Gesätt. Soole	Lauge	Salz
(Na,K)Cl =	19,67	21,78	9,46	99,71
$(Ca,Mg)Cl_2$ =	4,21	4,66	19,62	0
$CaSO_4$ . . =	0,08	0,11	0,02	0,25
$FeCO_3$ . . =	0,35	—	—	—
H_2O . . =	75,69	73,45	70,89	0
Summe . =	100,00	100,00	100,00	100,00
Spec. Gew. =	1,1909	1,2097	1,2500	2,04

Die Lauge ist von einer Zusammensetzung gewählt, aus der durch weiteres Eindampfen kein zu Speisezwecken brauchbares Salz mehr erhalten werden kann und aus der die Salzgewinnung durch die Sonnenwärme nur noch langsam von statten geht.

Die neueren Fortschritte in der Salinentechnik bespricht Mehner[1]). Die gegen früher wesentlich leichtere Bauart der Gebäude, sowie die Vereinigung einer grösseren Anzahl von Pfannen in einem Raume ist bis jetzt beibehalten, wie die neueren Siedehäuser auf den Salinen zu Inowraclaw, Egestorfhall bei Hannover, Schönebeck und zu Varangéville im östlichen Frankreich zeigen. Allerdings macht die Ueberdeckung grösserer Räume entweder eine kostspielige Dachconstruktion nöthig, oder sie bietet nicht hinreichenden Schutz vor den wechselnden Einwirkungen der Witterung, was für die norddeutschen Salinen hauptsächlich zu berücksichtigen ist. Auch werden die an den einzelnen Pfannen vorzunehmenden Ausbesserungen immer auf die übrigen in Betrieb befindlichen Pfannen durch Verunreinigung des Salzes unvortheilhaft einwirken, namentlich dann, wenn auch die Trockenpfannen in einem Raum vereinigt sind. Zu Schönebeck und auf der Saline Egestorfhall ist ferner noch der Eintritt des Broddens in die Arbeitsräume bei vollem Betriebe mehrerer Pfannen unter einem gemeinschaftlichen Dach, namentlich in der kälteren Jahreszeit, lästig geworden. Die Ursache für diese Erscheinung kann nur darin gesucht werden, dass durch das Emporsteigen der heisseren Wasserdünste der einen Pfanne sich zur Ausgleichung die schwerere atmosphärische Luft einen Weg durch einen benachbarten, mit weniger heissen Gasen erfüllten Broddenfang sucht und dabei die Gase der darunter arbeitenden Pfanne in den Arbeitsraum hineindrückt. Auf der Saline Dieuze in Lothringen hat sich dieser Uebelstand gleichfalls bemerkbar gemacht, weshalb man dort Satteldächer anlegte, um den Abzug der die Siedehäuser erfüllenden Wasserdämpfe zu beschleunigen. Die klimatischen Verhältnisse in Lothringen gestatten dieses Hilfsmittel, welches jedoch für die norddeutschen Salzwerke während der Wintermonate unzweckmässig erscheinen dürfte. Auf Salinen, deren Siedeprocess in Folge des Gebrauches gesättigter Soole und wegen Darstellung gröberer Salzsorten in ruhiger Weise und mit verhältnissmässig geringem Ausbringen, auf 1 Quadratmeter Pfannenfläche bezogen, geführt wird (wie auf den süddeutschen, den westfälischen Salinen und auch auf der Saline St. Nicolas bei Varangéville) ist die Abführung des Broddens selbstredend eine vollkommene, weshalb auch hier die Siederäume trocken und rein zu erhalten sind und durch das sonst bemerkbare starke Rosten des an den Betriebsvorrichtungen unvermeidlichen Eisenzeuges eine Verunreinigung des Salzes nicht herbeigeführt wird. Die räumliche Abgrenzung der einzelnen Pfannen unter einander, wenn auch nur in einfachster Weise durch schwache Holzwandungen, erscheint dagegen auf denjenigen Salinen, bei denen in Folge der Darstellung von Feinsalz ein beschleunigter Siedeprocess und demgemäss zeitweilig eine schnelle Entwickelung von Wasserdämpfen stattfindet, unerlässlich.

Vortheilhaft erscheint die Verbrennung von Steinkohlen auf Plan-

1) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1881 p. 77.

sten, wobei grössere Räume für den laufenden Bedarf in unmittelbarer Nähe der Oefen nicht erforderlich sind, überhaupt aber auch die Befeuerung in einem tieferen Geschoss zu ermöglichen ist, wie in dem neuen Sudhaus zu Ebensee im Salzkammergut, auf den lothringischen, den westfälischen und den hannoverschen Salinen. Hier, wie auf den ostfranzösischen Salinen, stehen die Pfannen in einem oberen Geschoss des Gebäudes, welches bis zu dieser Höhe einen kräftigen Massivbau besitzt und die gesammten Feuerungsanlagen zu ebener Erde und gänzlich abgeschlossen vom Siederaum anzulegen gestattet. Auf denjenigen norddeutschen Salinen, welche sich grosser Treppenroste zur Verfeuerung erdiger Braunkohle bedienen, wo der gesammte Process zur Darstellung feinkörnigen Salzes nicht länger als 24 Stunden in Anspruch nimmt und das Eindringen von Soole in den Feuerherd bei dem durch den schnellen Betrieb bedingten öfteren Lecken der Pfannen ein Heraustreiben des Herdmauerwerks, ja der Fundamente des Gebäudes selbst erzeugt, hat sich diese Construction nicht bewährt. Bei Neubauten würde man sie nur dann mit Vortheil anwenden können, wenn die eigentliche Betriebsvorrichtung, also die Feuerungsanlage und der unter der Pfanne befindliche Circulationsherd, durch tiefe, isolirende Gräben von dem Grundmauerwerk der Umfassungswände getrennt ist. Auch die Siedehäuser der neuerdings angelegten fiscalischen Saline zu Inowraclaw sind mit der Pfannensohle 2,65 Meter über den Boden gelegt, wobei man vermeiden wollte, die Salztrockenvorrichtungen zu tief in die Erde hinein zu bauen.

Was nun die Construction der Siedepfannen selbst betrifft, so kann man annehmen, dass im Allgemeinen der älteren, nämlich derjenigen der rechteckigen Pfannen, noch unverändert der Vorzug eingeräumt wird. In Bezug auf die Grösse der Bodenfläche ist man auf den Feinsalzsalinen in der letzten Zeit zu einem gewissen Abschluss in so fern gelangt, als man dieselben nicht unter 100 Quadratm. baut, abgesehen von denjenigen Pfannen, welche zur Fabrikation von ganz besonders feinkörnigen Salzsorten, sogen. Tafelsalz, dienen sollen. Auf den Grobsalzsalinen ist die Fläche in der Regel grösser. Zu Dieuze in Lothringen hat die Mehrzahl der Pfannen je 210 Quadratm., in dem neuesten Sudhause der Saline St. Nicolas bei Varangéville je 154 Quadratm., auf der Saline Egestorffshall bei Hannover je 98 oder 103 Quadratmeter, zu Schönebeck je 98 Quadratm.; doch geben auch daselbst zwei Feinsalzpfannen von je 120 Quadratm. Fläche einen guten Erfolg. Zu Inowraclaw haben die Feinsalzpfannen 131 Quadratmeter Bodenfläche. Auf den englischen Salinen schwankt die Grösse zwischen 32 und 335 Quadratm. Auf den schwäbischen Salinen sind Pfannen von 70 bis 150 Quadratm. im Betrieb. Von den Pfannen mit mechanischen Rührapparaten finden sich Beispiele zu Schönebeck, zu Inowraclaw, zu Dieuze und auf einigen Salinen Ostfrankreichs. Von den letzteren, in welchen ein stossweise wirkender Mechanismus das Salz nach zwei Seiten hin auswirft, war im Jahre 1878 eine Pfanne zu St. Nicolas bei Varangéville im Betrieb. Der Apparat

von Pohl[1] giebt kein reines Salz. Der Apparat von Thelen[2] (Jahresb 1880 S. 275) scheint in Salinen noch nicht eingeführt zu sein. De Piccard'sche[3] Apparat wurde zuerst ausgeführt auf der Saline Bevieu bei Bex in der Schweiz. Man besitzt dort Wasserkraft genug, um mi Hilfe einer Turbine den Mechanismus in Bewegung zu setzen; anderwärt würde eine Dampfmaschine zum Betriebe aufgestellt werden müssen. D nun, wie ermittelt ist, zu einer Erzeugung von 1000 Tonnen Salz auf den Piccard'schen Apparat in 300 Siedetagen an Maschinenkraft 30 Pferde kräfte gebraucht werden, so hätte man für eine Saline mit einer Produk tion von 63,000 Tonnen — wie zu Schönebeck — Maschinen und Kesse von etwa 2000 Pferdekräften nöthig, diejenigen Motoren ungerechnet welche die Hebung der Soole, die Trocknung des Salzes und die Maga sinirung der fertigen Produkte noch erfordern würden. Nach Angabe der Fabrikanten des Piccard'schen Apparates wird ein solcher für eine Jahresproduktion von 2500 Tonnen Salz rund 86,000 M. kosten, bezieh. für eine Saline zu 63,000 Tonnen Produktion die Anlagesumme von 2,150,000 M. allein für Apparate. Hierzu treten die Kosten der Bohrlöcher für Soolgewinnung, die der Soolbehälter, der Magazine und sonstigen Betriebsgebäude und, was noch besonders hervorzuheben, für die Trocknung des Salzes, endlich für den gesammten Grunderwerb, so dass nach einem Ueberschlage die Einrichtung einer Saline mit der bereits angegebenen Produktion rund 4,5 Mill. Mark kosten würde. Die Amortisation und Verzinsung des Anlagekapitals berechnet sich mithin auf etwa 40 Pf. auf den Ctr. (8 M. auf 1 Tonne) Salz. Dazu kommt, dass der Piccard'sche Apparat nur Salz von wunderbarer Feinheit liefert, ähnlich dem gemahlenen Steinsalz, und fast ebenso schön als das in den Rundpfannen zu Schönebeck und den Tafelsalzpfannen zu St. Nicolas hergestellte. In dem grössten Theile des nordwestlichen und einem grossen Theil des nördlichen Deutschlands verlangt das Publikum aber grobes Salz. Ferner würde das Piccard'sche Salz zum Einpökeln von Fischen und Fleischwaaren nicht einmal brauchbar sein, weil es wegen seiner feinkrystallinischen Beschaffenheit viel zu leicht wegschmilzt.

Auf fast allen deutschen Salinen hat man Hinterpfannen zur Bewärmung der Abhitze der eigentlichen Siedepfannen und zur Erwärmung mittels der beim Siedeprocess entweichenden Dämpfe angelegt. Auf der Saline Schwäbisch-Hall ist die Einrichtung der Siedehäuser auf eine erschöpfende Benutzung des Dampfes gegründet, der in einer Siedepfanne erzeugt wird und nun zur Darstellung von Salz in Dampfpfannen, sowie auch zur Trocknung des Salzes benutzt wird. Sonach setzt sich die ganze Siedebetriebseinrichtung zusammen aus einer Hauptsiedepfanne, einer Dampfsiedepfanne, zwei Rauchtrockenpfannen und zwei Dampftrocken-

1) Dingl. Journ. 219 p. *245.
2) Dingl. Journ. 236 p. *471; 239 p. *52.
3) Piccard'sche Apparate mit Dampfbetrieb befinden sich in Nancy und Maine.

ıftestem Betriebe und unter Fabrikation von 3stündigem Salz, mit grossen 7 Meter breiten, 20 Meter langen Pfanne, in welcher indiges Salz ohne Nachschlagen von Soole dergestellt wurde, ver-t. Man hat also die Benutzung des Dampfes gänzlich aufgegeben wohl mit Recht, denn das Ausbringen aus den Hinterpfannen ent-ht nicht dem Aufwand an Kosten für das Herstellen der Pfanne und ergrösserung des Betriebsgebäudes. Auf denjenigen Salinen, welche ungen sind, eine sorgfältige Trocknung des Salzes herbeizuführen, wo besondere Trockenapparate nicht vorhanden sind, verbietet sich tverständlich die Anordnung von hinter einander liegenden Pfannen überall da, wo 24stündiges Salz in feiner Körnung erzeugt wird, er-nt die Verwendung des den Feinsalzpfannen entströmenden Dampfes rationell, weil bei der während des Stör- und Soggeprocesses nicht sentlich wechselnden Temperatur dieses Dampfes jedenfalls eine gelmässige Erwärmung der Dampfpfanne und dadurch ein ungleich-iges Auskrystallisiren des Salzes erzielt werden würde. Auf der en Saline zu Egestorfhall bei Hannover findet gleichfalls die Ver-ung der Abhitze lediglich zu Trocknungszwecken statt. Auf der e Schönebeck nutzt man die Wasserdämpfe nur beim Rundpfannen-ebe, aber allerdings hier mit vorzüglichem Erfolge aus. Die Abhitze ausser bei diesem Betriebe nur noch in einem einzigen Siedehause Grobsalzdarstellung, sonst lediglich zur Salztrocknung verwendet.

Zu Schönebeck ist man in jüngster Zeit wiederum zu dem älteren ahren des Aufschlagens auf den Pfannenmantel zurückgekommen; hat man den Mantel an einem besonderen Sprengwerk aufgehängt, hes auf Säulen zu beiden Seiten der Pfanne ruht, sonst aber ganz im Gebäude steht, so dass die Belastung des Mantels durch Salz den geringsten Einfluss auf das Gebälk des Hauses ausüben kann. Mantel ist ganz flach construirt, an beiden Längsseiten mit geringer

von Pohl[1]) giebt kein reines Salz. Der Apparat von T
1880 S. 275) scheint in Salinen noch nicht eing
Piccard'sche[3]) Apparat wurde zuerst ausgeführt
bei Bex in der Schweiz. Man besitzt dort Wass
Hilfe einer Turbine den Mechanismus in Bewegun
würde eine Dampfmaschine zum Betriebe aufge
nun, wie ermittelt ist, zu einer Erzeugung von 1
Piccard'schen Apparat in 300 Siedetagen an
kräfte gebraucht werden, so hätte man für ei
tion von 63,000 Tonnen — wie zu Schöneb
von etwa 2000 Pferdekräften nöthig, diej
welche die Hebung der Soole, die Trockn
zinirung der fertigen Produkte noch erfo
der Fabrikanten des Piccard'schen A
eine Jahresproduktion von 2500 Tonne
bezieh. für eine Saline zu 63,000 Tonn
von 2,150,000 M. allein für Apparat
Bohrlöcher für Soolgewinnung, die d
sonstigen Betriebsgebäude und, was
die Trocknung des Salzes, endlich f
dass nach einem Ueberschlage die
reits angegebenen Produktion run
Amortisation und Verzinsung de
auf etwa 40 Pf. auf den Ctr. (8
dass der Piccard'sche Appar
liefert, ähnlich dem gemahlen
das in den Rundpfannen zu S
St. Nicolas hergestellte. In d
einem grossen Theil des nördl
aber grobes Salz. Ferner wi
von Fischen und Fleischw
wegen seiner feinkrystalli
schmilzt.

Auf fast allen deu
nutzung der Abhitze de
mittels der beim Siedep
Saline Schwäbisch-Hall
schöpfende Benutzung
erzeugt wird und nun
auch zur Trocknung
Siedebetriebseinrich
Dampfsiedepfanne,

1) Dingl. Jo
2) Dingl. Jo
3) Piccar
und Maine.

Verzettelung
Soole is
sowohl
über de
die Ein
werden;
Siederaum, der
Luft und Licht

gewölbten Raum
mit verhältnissmässig
zu beiden Seiten
gebracht wird. Kleine
Bord ruhen, vervoll-
horizontalen Theilen des
welche direkt in das unmittel-
führen. Die Mäntel werden
Hölzer gestützt, was möglich
ihrer Grösse nicht vorkommt
Betriebes selten ausgeführt
kleinen Tafelsalzpfannen ist
Mantel, welcher sich pyramidal
Kamin sehr hoch und zwar
entfernt angebracht; jedoch be-
rings um die Pfanne herum, ein
welcher bis zum Bord herabreicht,
Arbeitsraum vollkommen verhindert
gearbeitet werden soll, zurück-
der Pfanne befindet sich ferner
man zum Abtropfen kleine, mit
Salz wird durch die stark sich ent-
förmlich gewaschen.
nur grobkörniges Salz darstellen,
genügt ein Stehenlassen des
dasselbe auf die gewünschte Trocken-
Salinen trocknen das Salz mit
und ostfranzösischen Salinen
besonderen Trockenvorrichtungen als
auffallende Erscheinung mag ihren
Reinheit der verwendeten Steinsalzsoole,
von zerfliesslichen Salzen enthält, in
Produktes und in den geringen An-
begnügt sich hier damit, das auf den
Salz 2 bis 4 Monate in den Magazinen
als verkäufliche Waare zu behandeln.
noch wenigstens 4 Proc. Wasser und würde

… zu bringen sein. In Egestorf-
…nung festgehalten und
…thode allerdings
… Auch hier wird
… zu erzielen, unter-
…von schädlichen Bei-

…chen Darrapparate sind
…aftet, welche es fraglich
…nere Verwendung auf den
… der Kostspieligkeit der An-
… wohl der Punkt der schwer-
…ngsfähigkeit, dass sowohl bei
…tlich auch bei den Centrifugen
…es Salzes, sofort in Frage gestellt
…de Unachtsamkeit der Arbeiter eine
…processes hervorruft. Am einfachsten
…dlichsten bleibt immer die Trocknung
…ie durch die Abhitze der Siedepfannen
…eine Zusammenstellung der Kosten und
…der gewöhnlichen Trockenpfannen, der
…rdarrapparate und Centrifugen stets zu
…Methode ausschlagen. Die ganze Salzdar-
…infacher Process, dass man auch nur einfache
…ben wird. Darum erscheint der grösste Theil
…Jahrzehnt in der Salinentechnik eingeführten
…ruktionen, mag er die Salzdarstellung oder Salz-
…viel zu kostspielig und zu complicirt, als dass er
…gkeit des darzustellenden Fabrikates eine allgemeine
…n Salzwerke haben könnte.
…hteckige Pfannen von 100 bis 120 Quadratm. Boden-
…rungen, die den örtlichen Verhältnissen angepasst sind;
…che Pfannenmäntel zum Ausschlagen des Salzes, die an
…n Sprengwerken hängen, damit das Betriebsgebäude von der
…rt construirt werden kann; Isolirung der Betriebsvorrichtung
…des Siedehauses; Anwendung von Luftbahnen zum Transport
… nach einer in bekannter Weise mittels gusseisernen Platten
…llten und durch Abhitze erwärmten Trockenpfanne; ein gemein-
…cher Hebepunkt des getrockneten Salzes durch maschinelle An-
…hufs Transportes in die Magazine — dies dürfte im Grossen und
… das Projekt für eine Feinsalzsaline mit niedrigem Anlagekapital
…ingen Unterhaltungskosten sein.
…s Salzbergwerk bei Segeberg in Holstein ist wegen Zu-
…zu grosser Wassermassen aufgegeben. — Der Steinsalzbergbau
…shire (England) ist von einer grossen Gefahr bedroht, da in der
…n Zeit bei Northwich sehr bedeutende Senkungen und Erdfälle

vorgekommen sind. Die Steinsalzgrube von Platt's Hill, die über 1 mehr als 50 Acres Fläche hält, steht unter Wasser und kann nie wi als Steinsalzbergwerk benutzt werden; man besorgt, dass es and benachbarten Steinsalzgruben ähnlich ergehen werde. Ein Theil Landstrasse nach den Salzbergwerken von Ashton und Söhne nebst seiner nächsten Umgebung, eingestürzt; es hat sich ein j kraterartiger Abgrund von über 15 Meter Tiefe gebildet. Die ben barte Gegend ist weithin eingerissen und droht gleichfalls einzusinke

Zum Verdampfen wässeriger Flüssigkeiten empf P. Calliburcès in Konstantinopel (*D. R. P. Nr. 12,221) die wie holte Zerstäubung derselben in einem geschlossenen Raume, unter r licher Zuführung von Luft mittels einer zweistiefligen, doppeltwirke Luftpumpe. — Das Verfahren dürfte für die meisten Fälle zu th werden. — E. Kobald[2]) behandelt den idealen und den wirklich geführten Kreisprocess beim Rittinger-Piccard'sc Abdampfverfahren. Sehr eingehend bespricht den Piccard's Abdampfapparat M. v. Arbesser[3]).

Nach der Untersuchung von E. Reichardt[4]) hat die Mutt lauge der Saline Allendorf an der Werra ein spec. Gew. 1,285. 100 Th. Lauge enthalten:

Chlornatrium	6,280 Th.
Chlormagnesium	15,990
Chlorlithium	0,014
Brommagnesium	0,070
Schwefelsaures Kalium . . .	4,020
Schwefelsaures Natrium . . .	3,284
Schwefelsaures Calcium . . .	0,068
Kieselsäure	0,004
Organische Substanz	0,904
Zusammen	30,634 Th.

Das Salz im deutschen Zollgebiete[5]). Im Etatsjahr 188 wurden im Umfange des deutschen Zollgebietes in 80 einzelnen Anlagen haltige Produkte aller Art dargestellt. Darunter befanden sich 9 Stein werke, auf welchen das Salz bergmännisch gewonnen, und 61 Salinen welchen das Salz aus wässeriger Lösung dargestellt wurde. Ausserdem standen noch 10 chemische Fabriken, in welchen Kochsalz in mehr oder wen reinem Zustand auf chemischem Wege als Nebenprodukt gewonnen wird. den Steinsalzwerken befinden sich 7, von den Salinen 21 im Eigenthum Staaten, in welchen sie belegen sind; 2 Steinsalzwerke, 40 Salinen, sowie chemischen Fabriken, in welchen Salz dargestellt wird, sind in Händen Corporationen, Privaten oder Aktiengesellschaften; gegen das Vorjahr hat die Zahl der Salinen um ein neugegründetes Werk ohne Produktion verm Die Vertheilung dieser verschiedenen Anlagen auf die einzelnen Staaten treffend, so fallen auf

1) Engineer Bd. 50.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 311 und 34
3) Berg- und hüttenm. Jahrb. 1881 p. 354.
4) Archiv der Pharm. 218 p. 187.
5) Statistik des deutschen Reichs, Sept. 1881.

	Staats-,	Privat- Steinsalzwerke	Staats-,	Privat- Salinen	Chemische Fabriken
Preussen	2	2	7	23	9
Bayern	1	—	4	2	—
Würtemberg	2	—	4	—	—
Baden	—	—	2	—	1
Hessen	—	—	2	1	—
Mecklenburg	—	—	1	—	—
Thüringische Staaten	1	—	—	6	—
Braunschweig	—	—	1	1	—
Anhalt	1	—	—	—	—
Elsass-Lothringen	—	—	—	7	—
Zusammen	7	2	21	40	10

Die gesammte Salzförderung im Etatsjahre 1880/81 umfasste ein Quantum von

554,370	(100 Kilogrm.)	Krystallsalz,
2,037,792	"	anderes Steinsalz,
4,539,319	"	Siedesalz,
101,496	"	Viehsalz-Lecksteine,
43,421	"	Pfannensteine,
39,033	"	andere Salzabfälle,
205	"	Soole,
6	"	Mutterlauge,

zusammen 7,315,642 (100 Kilogrm.)

Die Gewinnung von Krystallsalz hat sich gegen 1879/80 um 4,704 (100 Kilogrm.) vermindert, diejenige des Steinsalzes um 350,181 (100 Kilogrm.) und die des Siedesalzes um 197,280 (100 Kilogrm.) vermehrt. Der Absatz der deutschen Salzwerke und Salinen im Inlande betrug 1880/81:

3,111,669 (100 Kilogrm.) zu Speisezwecken gegen Entrichtung der Abgaben,
2,664,779 " zu anderen als Speisezwecken abgabenfrei,
zusammen 5,776,448 (100 Kilogrm.) gegen 5,475,776 (100 Kilogr.) im Vorjahre.

Ausgeführt wurden von Salz aus dem deutschen Zollgebiete im Etatsjahre 1880/81:

nach:	Siedesalz (100 Kilogrm.)	Steinsalz (100 Kilogrm.)	Zusammen (100 Kilogrm.)
Bremen	18,385	—	18,385
Hamburg	92,076	796,735	888,811
anderen deutschen Zollanschlüssen	7,768	35,398	43,166
Dänemark	30,751	302	31,053
Norwegen	6,641	—	6,641
Schweden	35,194	3,554	38,748
Russland	268,613	634,914	903,527
Oesterreich-Ungarn	200	173,600	173,800
Schweiz	9,249	1,612	10,861
Frankreich	317	1,103	1,420
Belgien	—	2,172	2,172
Niederlande	803	40,416	41,219
Grossbritannien	6,333	4,290	10,623
Türkei	—	10,480	10,480
Afrika	7,853	—	7,853
Nord-Amerika	—	37,576	37,576
anderen Ländern	58	125	183
zusammen	484,241	1,742,277	2,226,518
dagegen 1879/80	424,861	1,251,522	1,676,383

Der Absatz von deutschem Salz nach dem Auslande und den deutschen Zollausschlüssen hat somit um 550,135 (100 Kilogrm.) gegen das Vorjahr zugenommen; namentlich nach den deutschen Zollausschlüssen und Russland hat eine Mehrausfuhr stattgefunden, während sich die Ausfuhr nach Oesterreich-Ungarn verringerte. Dem Absatz deutschen Salzes nach dem Auslande und den deutschen Zollausschlüssen steht die Einfuhr fremden Salzes in das deutsche Zollgebiet gegenüber, welche in den letzten Jahren nicht unerheblich zurückgegangen ist. Es wurden eingeführt:

1880/81 von Grossbritannien .	303,514	(100 Kilogrm.)
Frankreich . . .	46,037	"
anderen Ländern .	26,471	"
zusammen	376,022	(100 Kilogrm.)
dagegen 1879/80:	387,788	"
1878/79:	420,393	"
1877/78:	434,546	"

Fremdes Salz wird in bedeutendem Umfange nur in Ost- und in Westpreussen und in weniger erheblichem Maasse noch in Schleswig-Holstein und in einzelnen westlichen Grenzbezirken, wohin französisches Salz gelangt, gebraucht. Im ganzen übrigen Zollgebiet gehört der Verbrauch ausländischen Salzes zu den Ausnahmen. Der Gesammtverbrauch von Salz im deutschen Zollgebiet belief sich im Etatsjahre 1880/81 auf 6,195,070 (100 Kilogrm.), wovon annähernd 94 Proc. im Inland erzeugt und 6 Proc. vom Ausland zugeführt wurden. Auf den Kopf der Bevölkerung nach der Zählung vom Jahre 1880 berechnet sich für das Jahr 1880/81 ein Durchschnittsgebrauch von 13,9 Kilogrm.; im Jahre 1879/80 hat derselbe 13,2 Kilogrm. betragen. Zu Speisezwecken wurden verbraucht 3,111,669 (100 Kilogrm.) an einheimischem und 322,218 (100 Kilogrm.) an fremdem Salz, zusammen 3,433,387 (100 Kilogrm.); auf den Kopf der Bevölkerung treffen 7,7 Kilogrm. Zu anderen als Speisezwecken betrug der Salzverbrauch zusammen 2,761,183 (100 Kilogrm.); auf den Kopf der Bevölkerung treffen 6,2 Kilogrm.

Die Einnahmen an Salzzoll und Salzsteuer ergaben für 1880/81 einen Nettoertrag von 41,236,872 Mark und entfällt auf den Kopf der Bevölkerung eine Quote von 0,91 Mark. Eine steuerfreie Salzverwendung zu anderen als Speisezwecken findet am bedeutendsten bei der Fabrikation von Soda und Glaubersalz und bei der Viehfütterung statt. Das zur Viehfütterung verwendete Salzquantum bleibt sich von Jahr zu Jahr ziemlich gleich, dagegen zeigt sich bei der Soda- und Glaubersalzfabrikation eine andauernde Steigerung des Salzverbrauchs, welche auf eine weitere gedeihliche Entwicklung dieses Industriezweiges schliessen lässt. Es wurden 1880/81 verwendet:

I. Zu landwirthschaftlichen Zwecken		
Zur Viehfütterung	957,769	(100 Kilogrm.)
Zur Düngung	28,013	"
II. Zu gewerblichen Zwecken		
In Soda- und Glaubersalzfabrikation	1,228,627	"
In chemischen Fabriken und Färbereien . . .	117,370	"
Zur Seifen- und Kerzenfabrikation	55,838	"
In der Lederindustrie	76,343	"
In der Metallwaarenindustrie	49,885	"
In der Glas- und Thonwaarenindustrie . . .	24,246	"
Sonstige Verwendung in der Technik . . .	223,092	"
zusammen	2,761,183	(100 Kilogrm.)
dagegen 1879/80	2,477,801	"

Kalisalze.

Stassfurter Mineralien. Während es Rammelsberg für wahrscheinlich hielt, dass der Kieserit ursprünglich wasserfrei gewesen ist, die untersuchten Proben aber der Formel $2 MgSO_4 . 3 H_2O$ entsprechend fand, erhielt Reichardt für einen durch Waschen mit Alkohol von Chlormagnesium befreiten Kieserit die Formel $MgSO_4 . 3 H_2O$. H. Precht und B. Wittjen[1]) fanden dagegen für frischen, besonders reinen Kieserit folgende Zusammensetzung:

Magnesiumsulfat	86,062 Proc.
Wasser	13,320
Chlornatrium	0,344
Chlorkalium	0,156
Chlormagnesium	0,118

Abgesehen von dem geringen Gehalt an Chlornatrium und Carnallit, entspricht diese Zusammensetzung fast genau der Formel $MgSO_4 . H_2O$ (oder $MgO, SO_3 + HO$) so dass der derbe Kieserit in derselben Reinheit vorkommt, wie Tschermak die Zusammensetzung bei gut ausgebildeten Krystallen ermittelt hat. Der Kieserit zerfällt bei der Behandlung mit Wasser in ein feines Krystallmehl, welches an der Luft zu einer cementartigen Masse erhärtet. Diese Eigenschaft wird bekanntlich benutzt, um denselben aus dem Löserückstand der Chlorkaliumfabrikation zu gewinnen. Die bisher in der Literatur allgemein verbreitete Angabe, dass die mikroskopisch kleinen Kieseritkrystalle durch Chlornatrium verkittet sind und nach dessen Fortwaschen den Zusammenhang verlieren, ist nicht richtig, sondern es beruht das Zerfallen des Kieserits auf Wasseraufnahme bezieh. auf theilweiser Lösung des Kieserits, welches besonders schnell in der Richtung der Krystallflächen vor sich geht, wodurch dann die Trennung der kleinen Krystalle stattfindet. Würde durch Fortwaschen des als Kitt dienenden Chlornatriums das Zerfallen bedingt, so müsste in einer gesättigten Chlornatriumlösung der Kieserit unverändert bleiben; solches ist aber nicht der Fall, sondern das Mineral zerfällt langsam zu einem feinen Krystallmehl, während Chlornatrium auskrystallisirt. Derselbe Kieserit bleibt dagegen in einer gesättigten Lösung von Magnesiumsulfat lange Zeit unverändert, obgleich die übrigen Bestandtheile in der Flüssigkeit leicht löslich sind. Die Masse ist daher nicht allein durch Chlornatrium, Chlorkalium und Chlormagnesium verkittet, sondern es wird der feste Zusammenhang vorzugsweise durch Verdichtung des Minerals bedingt. Der im Stassfurter Salzlager vorkommende Boracit hat wesentlich verschiedene Eigenschaften, je nachdem er sich im Carnallit oder Kainit findet. Die Verfasser zeigen, dass in dem Boracit aus den beiden Kalisalzen dieselbe chemische Verbindung vorliegt, so dass die Verschiedenheiten der beiden Vorkommnisse nur durch physikalische Eigenschaften bedingt ist. Die Angabe von Krause, dass Boracit beim Glühen in Magnesia und Borsäure zerfalle, ist nicht richtig.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 2131, 2134 und 2138.

H. Precht beschreibt ferner ein dem Polyhalit ähnliches Mineral, Krugit, $K_2SO_4 . MgSO_4 . 4 CaSO_4 . 2 H_2O$ (oder $KO,SO_3 + MgO,SO_3 + 4 CaO,SO_3 + 2 HO$). Gegen heisses Wasser verhält sich Polyhalit und Krugit gleich: Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat werden gelöst und Gyps bleibt als Rückstand. Durch Behandlung von fein pulverisirtem Krugit mit wenig kaltem Wasser wird nur Magnesiumsulfat gelöst, während Gyps und das Doppelsalz von Kaliumcalciumsulfat $K_2SO_4 . CaSO_4 . H_2O$ ungelöst bleibt. — E. Pfeiffer[1]) theilt noch einige Analysen der Stassfurter Mineralien mit.

Zur Gewinnung von Schönit und Chlorkalium. Um bei der Verarbeitung der Carnallite möglichst wenig Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia in Lösung zu bringen, behandelt man dieselben bekanntlich nicht mit reinem Wasser, sondern trägt dieselben unter Anwendung von Wärme in eine Lauge, welche erhebliche Mengen von Chlormagnesium enthält. Bei regelrechter Arbeit erhält man dann eine Lösung, welche concentrirter ist, als nöthig wäre, um einen starken Anschuss zu geben. Oft ist diese Lösung auch so reich an Chlorgnesium, dass ohne weitere Behandlung nicht Chlorkalium, sondern Carnallit auskrystallisiren würde. Um nun die Ausscheidung dieses Salzes zu umgehen, das Auskrystallisiren des mit in Lösung gegangenen Chlornatriums thunlichst zu verhindern und die Klärung der Lauge zu beschleunigen, setzt man den aus Carnallit gewonnenen Lösungen in den meisten Fällen Wasser je nach Bedarf hinzu. Bei dem neuen Verfahren von B. Bernhardi in Stassfurt (D. R. P. Nr. 12,498) wird nun dieser Zusatz von Wasser ganz oder theilweise umgangen, indem man statt des Wassers Laugen hinzufügt, welche von der Fabrikation des Schönits aus Chlorkalium und schwefelsaurer Magnesia, bezieh. von der Fabrikation des Kalisulfates aus Chlorkalium und schwefelsaurer Magnesia oder Schönit herrühren und welche sich sonst nur mit Schwierigkeiten verarbeiten lassen. — H. Precht und B. Wittjen[2]) untersuchten die Löslichkeit von Gemischen der Salze der Alkalien und alkalischen Erden bei verschiedener Temperatur, namentlich des Chlorkaliums in Gemischen mit Kochsalz und Chlormagnesium. — L. Wüstenhagen in Hecklingen bei Stassfurt (*D. R. P. Nr. 14,015) beschreibt einen Apparat zum Verdampfen der Mutterlauge in der Kalisalzfabrikation[3]).

Ein neues Doppelsalz von Kaliummagnesiumsulfat. Als Doppelsalz von Kaliummagnesiumsulfat ist bisher nur die Verbindung: $K_2SO_4,MgSO_4, 6 H_2O$ oder $KO,SO_3 + MgO,SO_3 + 6 HO$ genau bekannt, welche in der Mineralogie unter dem Namen Pikromorit aufgeführt, in Stassfurt dagegen allgemein Schönit genannt wird. Nach der Angabe von A. Frank wird dieses Doppelsalz durch einfaches Umkrystallisi[illegible] wobei sich das schwer lösliche Kaliumsulfat etwa zur

[illegible] Pharm. 219 p. 112.
[illegible] deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1667.
[illegible] Journ. 243 p. 49.

Hälfte ausscheidet, während ein neues Salz von der annähernden Zusammensetzung $K_2SO_4 . 2\,MgSO_4$ in der Lösung bleibt; auch H. Schwarz (Jahresbericht 1870 S. 213) nimmt an, dass diese Zersetzung in Kaliumsulfat und in ein an Magnesium reicheres Doppelsalz vor sich geht. Nach Versuchen von H. Precht[1]) bestehen Produkte, welche durch Umkrystallisiren von Kaliummagnesiumsulfat oder durch Zusatz von Magnesiumsulfat aus einer Lösung von Schönit erhalten werden, aus einem Gemenge von Schönit und Bittersalz. Precht versuchte nun, Kaliummagnesiumsulfat in wässeriger Lösung unter Dampfdruck in Kieserit, welcher bekanntlich als solcher in Wasser fast unlöslich, und in Kaliumsulfat zu zerlegen, um letzteres aus einer heiss gesättigten Lösung krystallisiren zu lassen; ferner aus Kainit unter denselben Umständen eine sehr concentrirte Chlormagnesiumlösung darzustellen, behufs mechanischer Trennung der dabei ungelöst bleibenden Salze Kaliummagnesiumsulfat und Chlornatrium (Jahresbericht 1880 S. 362). Eine Zersetzung von 3,6 Kilogrm. Schönit mit 5 Liter Wasser unter einem Dampfdrucke von 8 Atm. lieferte eine nach dem Klären unter Druck abgelassene Lauge mit 2,4 Proc. Magnesiumsulfat und 13,5 Proc. Kaliumsulfat; der Gehalt an letzterem Salz müsste bei einer stattgefundenen Bildung von Kieserit und Kaliumsulfat in der erhaltenen Lauge 24 Proc. betragen. Die Darstellung des neuen Doppelsalzes aus dem Kainit hat eine technische Verwendung gefunden, da das Kaliummagnesiumsulfat auf diesem Wege als ein feiner Schlamm erhalten wird und daher von den Verunreinigungen des Kainits, dem Chlornatrium und Anhydrit, auf mechanischem Wege leicht getrennt werden kann. Die Zersetzung beginnt schon bei einem Dampfdruck von 1 Atm., bei technischem Betriebe steigert man jedoch den Druck zweckmässig auf 2 bis 4 Atm., einer Temperatur von 120 bis 145° entsprechend, weil dadurch eine schnellere und vollkommenere Zersetzung erzielt wird. Auf diese Weise werden ungefähr 3 Tonnen grob zerkleinerter Kainit in etwa 30 Minuten zersetzt, wobei das Kaliummagnesiumsulfat in ein äusserst feines Krystallmehl, das neue Doppelsalz, übergeführt wird. Zum Aufschliessen dient eine für Chlornatrium gesättigte Salzlösung, welche auch andere in Kainit vorkommende Salze enthalten kann. Die Menge derselben wird so gewählt, dass das Chlornatrium und das neue Doppelsalz ungelöst bleiben, Chlorkalium und Chlormagnesium dagegen in Lösung gehen. Die Zersetzung verläuft, unter Annahme der bisher üblichen Formel des Kainits je nach Natur dieser Salzlösung, nach folgenden zwei Gleichungen: $3\,(K_2SO_4 . MgSO_4 . MgCl_2 . 6\,H_2O) = 2\,(K_2SO_4 . 2\,MgSO_4 . H_2O) + 2\,KCl + 2\,MgCl_2 + xH_2O$ oder $2\,(K_2SO_4 . MgSO_4 . MgCl_2 . 6\,H_2O) = K_2SO_4 . 2\,MgSO_4 . H_2O + 2\,MgCl_2 + K_2SO_4$.

Nach der ersten Gleichung verläuft die Umsetzung, wenn die Salzlösung neben Chlornatrium Kaliummagnesiumsulfat nnd Chlormagnesium enthält, nach der zweiten Gleichung vorzugsweise, wenn sie aus einer

1) Chem. Industrie 1880 p. 419.

gesättigten Clorkaliumlösung besteht. Die Erfahrung bei fabrikmä Betriebe lehrt, dass das neue Doppelsalz aus der Zersetzungsla vollkommen gefällt wird, dass diese beim Erkalten nur Chlor auskrystallisiren lässt und nicht mehr als 2,4 Proc. Magnesiur enthält. Mit kaltem Wasser zerfällt es in Schönit und Bittersalz einer heissen, wässerigen Lösung krystallisirt beim Erkalten S indem der Ueberschuss an Magnesiumsulfat gelöst bleibt. Nimn zum Lösen eine Chlorkaliumlösung, so findet eine Umsetzung in S und Chlormagnesium statt. Wird Kainit mit wenig Wasser and gekocht, so löst sich vorzugsweise Chlormagnesium und Schöni ausgeschieden; bei einer gewissen Concentration jedoch erleid Kainit ausserdem eine Umsetzung nach der ersten Gleichung. Ei such mit gröblich zerkleinertem chemisch reinem Kainit lieferte e ausscheidendes Salz, welches, von unzersetzten Kainitstücken ge folgende Zusammensetzung zeigte:

	I.	II.
K_2SO_4	29,60	33,83
$MgSO_4$	36,05	41,60
$MgCl_2$	6,05	3,51
H_2O	28,30	21,06

Ein ähnliches Gemenge wurde beim Eindampfen einer Kaini mit einer 30procentigen Chlormagnesiumlösung erhalten. Es daher, dass das neue Doppelsalz $K_2Mg_2(SO_4)_3H_2O$ (oder *KO,S* $2MgO,SO_3 + HO$) überall da gebildet wird, wo Kaliumsulfat überschüssigem Magnesiumsulfat bei Siedehitze aus einer concen Chlormagnesiumlösung ausgeschieden wird.

Apparate zur Trennung des Chlornatriums Chlormagnesiums vom Kaliummagnesiumsulfat im K Nach H. Precht (*D. R. P. Nr. 13,421) kann die unter Damp bewirkte Trennung des Chlornatriums vom Kaliummagnesiu während oder nach der Zersetzung vorgenommen werden. Im e Falle wird der Kainit in einem Siebe, welches in einem geschl Kessel drehbar ist, mit einer für Chlornatrium gesättigten Lösu Kaliummagnesiumsulfat unter Dampfdruck behandelt. Das Sieb b sich im oberen Theile des Kessels, so dass im unteren Theile Ra das abgesiebte Kaliummagnesiumsulfat vorhanden ist. Der Unte *u* (Fig. 26 u. 27) des Zersetzungsapparates, in welchem sich das abg Kaliummagnesiumsulfat ansammelt, ist in wagerechter Lage oder i rechter mit dem Oberkessel verbunden. In dem Oberkessel ist d *r* aus Kupferblech mit 0,75 Millim. weiten Oeffnungen ange welches durch das Mannloch *m* mit Kainitstücken von 5 bis 50 Durchmesser gefüllt wird; die Entleerung des Apparates erfolgt m einer Schnecke *u* durch die Oeffnung *o* [1]).

1) Der Apparat Fig. 26 und 27 ist in Neustassfurt seit 1½ Ja Betriebe. Die jedesmalige Füllung des Apparates beträgt 3 Tonnen, di thätige Entleerung bewährt sich gut.

Wird die Trennung des Kaliummagnesiumsulfates von dem Chlornatrium erst nach der Zersetzung des Kainits vorgenommen, so kann der Zersetzungsapparat für Kainit aus einem geschlossenen Kessel mit Rührwerk oder aus einem rotirenden Kessel bestehen. Durch Bewegung der Salzmasse wird die Zersetzung des Kainits wesentlich befördert, weshalb

Fig. 26.



Fig. 27.

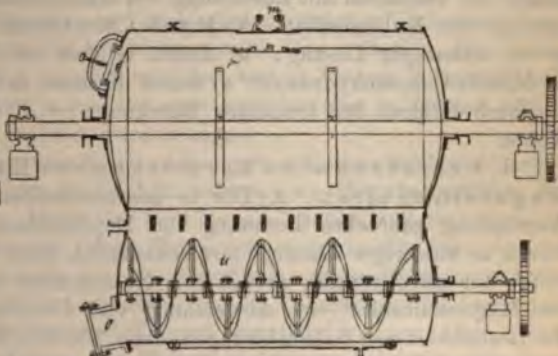


Fig. 28.

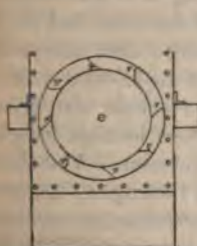
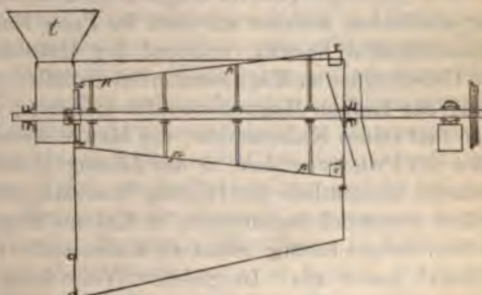


Fig. 29.



in dem Apparat vier Schaufeln angebracht sind, welche bei der Drehung des Kessels eine Hebung der Salzmasse bewirken.

Zur Trennung des Kaliummagnesiumsulfates von den grösseren Steinsalzstücken nach der Zersetzung des Kainits benutzt Precht ein Trommelsieb *p* (Fig. 28 u. 29), welches sich in einem mit einer für Chlornatrium gesättigten Salzlösung gefüllten Kasten dreht. Der Salzbrei wird durch den Trichter *t* in das conische Trommelsieb eingefüllt und die groben Stücke, welche im Siebe zurückbleiben, werden mittels Schaufeln *v* aus dem Apparate entfernt. Das Kaliummagnesiumsulfat setzt sich in der Salzlösung ab und kann auf diese Weise fast frei von Chlornatrium gewonnen werden.

Die weitere Verarbeitung von Kaliummagnesiumsulfat

zu Kaliumsulfat kann nach H. Precht[1]) geschehen I. durch Verfahren ohne Zersetzung von Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat. A) Mittels Wasser: durch Trennung in Form von unlöslichem Kaliumsulfat, und durch Trennung in Form von unlöslichem Magnesiumsulfat und löslichem Kaliumsulfat. — B) Durch Bildung von Doppelsalzen: a) Kaliumsulfat haltige Doppelsalze, b) Magnesiumsulfat haltige Doppelsalze. II. Verfahren mit Zersetzung von Magnesiumsulfat und ohne Zersetzung von Kaliumsulfat. A) Mittels Chlorkalium und Chlornatrium: a) in wässeriger Lösung, b) durch Glühen im Wasserdampfe. — B) Mittels Calciumhydroxyd: a) durch Kochen in wässeriger Lösung, b) durch Glühen der trockenen Mischung. — C) Durch Glühen mit Kohle.

I. Verfahren ohne Zersetzung von Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat. A) Die in der chemischen Industrie häufig in Anwendung gebrachte Trennung von Doppelsalzen durch Umkrystallisiren in wässeriger Lösung führt bekanntlich beim Kalium-Magnesiumsulfat nur unvollständig zum Ziele. Kaliumsulfat zeigt bei Gegenwart von Magnesiumsulfat eine Abweichung von der allgemeinen Regel für die Löslichkeit von Salzmischungen, denn 100 Th. Wasser lösen bei 15° von reinem Kaliumsulfat 10,3 Theile, von dem Doppelsalze dagegen 22,7 Th., d. h. 13,4 Th. Kaliumsulfat und 9,3 Th. Magnesiumsulfat. Eine heiss gesättigte Kalium-Magnesiumsulfatlösung lässt ein Salzgemisch auskrystallisiren, welches aus etwa 70 Proc. Kaliumsulfat und 30 Proc. Magnesiumsulfat besteht, während die Mutterlauge dem entsprechend einen Ueberschuss an Magnesiumsulfat enthält; ist die Lösung nicht vollständig für Kalium-Magnesiumsulfat gesättigt, so erhält man beim Erkalten fast reines Kaliumsulfat; die Menge desselben beträgt jedoch nur 15 bis 20 Proc. von dem in der Lösung vorhandenen. Verschiedene Umstände, namentlich die Bildung übersättigter Lösungen, können das Resultat wesentlich beeinflussen, da Kalium-Magnesiumsulfat viel leichter eine übersättigte Lösung bildet als Kaliumsulfat; letzteres scheidet sich in der Regel zuerst aus. In gleicher Weise kann das fein krystallinische Doppelsalz durch Behandlung mit Wasser in ein an Kaliumsulfat reicheres Salzgemisch oder durch ununterbrochenes Auslaugen in reines Kaliumsulfat umgewandelt werden; die Ausbeute an letzterem beträgt bis zu 24 Proc. Die S. 210 erwähnte Angabe von A. Frank (Jahresb. 1875 S. 487), dass beim einfachen Umkrysallisiren des Doppelsalzes das schwer lösliche Kaliumsulfat sich zur Hälfte ausscheide, während ein neues Doppelsalz von der Zusammensetzung $K_2SO_4, 2MgSO_4$ in Lösung bleibe, hat Precht in dem angegebenen Maasse nicht bestätigt gefunden. Von einer fabrikatorischen Benutzung dieser unvollkommenen Trennungsmethode kann nur dann die Rede sein, wenn eine vortheilhafte Verwendung der an Magnesiumsulfat reicheren Lauge ohne besondere Fabrikationskosten möglich ist. Bei der Kainitverarbeitung können

1) Dingl. Journ. 241 p. 456.

diese von Chlor freien Mutterlaugen zum Waschen von Chlor haltigem Kalium-Magnesiumsulfat statt Wasser mit Vortheil benutzt werden, da die Laugen nur Chlorverbindungen aufnehmen, während sich eine entsprechende Menge Kalium-Magnesiumsulfat ausscheidet. Bei der Trennung von Kalium-Magnesiumsulfat in Form von unlöslichem Magnesiumsulfat und löslichem Kaliumsulfat durch Zersetzung unter Dampfdruck (S. 212) ist die Gewinnung von Kaliumsulfat nur durch Eindampfen grosser Mengen Salzlösungen und nicht ohne erheblichen Verlust möglich. Das unter Dampfdruck gefällte Doppelsalz, $K_2SO_4 . 2\,MgSO_4 . H_2O$ (oder $KO,SO_3 + 2\,MgO,SO_3 + HO$) wird mit kaltem Wasser in Schönit und Bittersalz übergeführt, wobei letzteres vorzugsweise in Lösung bleibt und auf diese Weise entfernt werden kann.

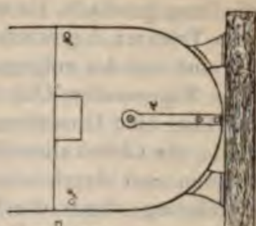
B) Handelt es sich um die Darstellung eines Kalium haltigen Doppelsalzes behufs Trennung des Kaliumsulfates vom Magnesiumsulfat, so nimmt jedenfalls der Alaun die hervorragendste Stellung ein; denn es unterliegt keinem Zweifel, dass Kalium-Magnesiumsulfat von den in Stassfurt erzeugten Salzen zur Alaunfabrikation am meisten geeignet ist und als Ersatz der bisher zur Fällung von Aluminiumsulfat benutzten Mischung von Chlorkalium und Kieserit eingeführt werden kann. Wird eine heiss gesättigte Lösung von Kalium-Magnesiumsulfat mit einer concentrirten Lösung von Aluminiumsulfat nach molecularen Verhältnissen zusammengemischt, so krystallisirt Kaliumsulfat und Aluminiumsulfat als Alaun fast vollständig aus und Magnesiumsulfat bleibt in Lösung. Die gut ausgebildeten Alaunkrystalle ermöglichen eine vollkommene Trennung der Lauge von dem festen Salze. Wird neben Kalium-Magnesiumsulfat auch Chlorkalium hinzugefügt, so ergiebt sich eine Chlormagnesiumlösung und ausserdem wird auch die Schwefelsäure im Magnesiumsulfat nutzbar gemacht. Für die Alaunfabrikation hat das Kalium im Kalium-Magnesiumsulfat denselben Werth wie im Chlorkalium und die Schwefelsäure kann zu gleichem Preise wie im Kieserit angerechnet werden. Würde im Fabrikbetriebe eine Trennung des Alauns in Kaliumsulfat und Aluminiumsulfat leicht durchführbar sein, so könnte das letztere Salz als Träger für Kaliumsulfat dienen, um aus Kalium-Magnesiumsulfat und Chlorkalium die werthvollste Verbindung, das Kaliumsulfat, darzustellen.

Weit günstiger bezüglich der Regeneration verhält sich Kalium-Calciumsulfat, dessen Darstellung als Zwischenprodukt bei der Verarbeitung des Kainits in Kalucz von H. Schwarz (Jahresbericht 1876 S. 450) empfohlen wurde. Kalium-Calciumsulfat, $K_2SO_4 . CaSO_4 . H_2O$ (oder $KO,SO_3 + CaO,SO_3 + HO$), bildet sich beim Zusammenreiben von Calciumsulfat mit Kalium haltigen Salzlösungen. Die Bildungsfähigkeit dieses Doppelsalzes ist nicht gering, da Kaliumsulfat aus Salzlösungen, welche nur Sulfate enthalten, durch Calciumsulfat bis auf [illegible] Proc. gefällt wird; reines Kalium-Calciumsulfat erleidet durch Wasser von 15° so lange eine Zersetzung, bis die Lösung 2,5 Proc. Kaliumsulfat enthält. Um festzustellen, ob bei der Zersetzung die Gegenwart von

Magnesiumsulfat einen Einfluss ausübt, behandelte Verf. dieses Doppelsalz mit Magnesiumsulfatlösung von verschiedener Concentration. Das Hauptresultat der Versuche war in allen Fällen gleich, da die Lösung ohne Rücksicht auf den Gehalt von Magnesiumsulfat stets 2,5 Proc. Kaliumsulfat enthielt. Nach diesen theoretischen Betrachtungen würden 100 Th. Kalium-Magnesiumsulfat (enthaltend 59,2 Proc. K_2SO_4 und 40,8 Proc. $MgSO_4$), mit der richtigen Menge Calciumsulfat und Wasser behandelt, 111 Th. Kalium-Calciumsulfat, $K_2SO_4,CaSO_4,H_2O$, und 185 Th. Salzlösung (enthaltend 22 Proc. $MgSO_4$ und 2,5 Proc. K_2SO_4) liefern; in der Lösung sind demnach 7,8 Proc. vom Gesammt-Kaliumsulfat enthalten, welche bei der Fabrikation als Verluste auftreten würden. Da die Zersetzung des Kalium-Calciumsulfates bekanntlich durch siedendes Wasser leicht bewirkt werden kann, so könnte selbst bei einem Verluste von 7,8 Th. Kaliumsulfat die Verarbeitung des Kalium-Magnesiumsulfates nach dieser Methode vortheilhaft erscheinen, wenn nicht unüberwindliche praktische Schwierigkeiten derselben entgegenträten. H. Schwarz glaubte auf Grund seiner a. a. O. mitgetheilten Versuche, dass diese Methode für die Verarbeitung des Kainits — wenigstens nach Ausscheidung des Chlormagnesiums — praktisch durchführbar sei. Nach Precht's Versuchen ist solches sehr zu bezweifeln, da das Doppelsalz bei allen Variationen der Darstellung sehr voluminös erhalten wird und das abzuscheidende Magnesiumsulfat als Lösung fast vollständig in sich aufnimmt. Nach Art der beim Fabrikbetriebe üblichen Trennung der Lauge von dem festen Salze auf Ableckbühnen würde man ein Produkt mit 50 bis 60 Proc. Wasser erhalten und daher die bezweckte Trennung des Kalium-Magnesiumsulfates nur zur Hälfte erreichbar sein. Das Abpressen der Lauge würde bei einem billigen und ein grosses Volumen darstellenden Zwischenprodukte in der Fabrikation zu viel Kosten verursachen und den genannten Zweck nur unvollkommen fördern, da das Doppelsalz in kleinen Mengen gut gepresst, 18 bis 20 Proc. anhängendes Wasser zurück hält. Schwarz zeigt in seinen Versuchen, dass die Gegenwart von Chlormagnesium, welches auf Kaliumsulfat eine Rückzersetzung zu Chlorkalium bezieh. Carnallit ausübt, eine grössere Löslichkeit des Kaliums bedingt; daher versuchte Precht diese Rückzersetzung durch einen Zusatz von Magnesiumsulfat zu verhindern, was zwar theoretisch gelang, aber in Rücksicht der finanziellen Verhältnisse nicht praktisch sein wird.

Ueber den anderen zu dieser Rubrik gehörigen Weg, eine Trennung durch ein Magnesiumsulfat haltiges Doppelsalz zu bewirken, lässt sich sehr wenig mittheilen, da die hierzu anwendbaren Salze entweder zu theuer sind, oder die Trennung nur unvollkommen ermöglichen. Zu den letzteren Salzen gehört Ferrosulfat, welches aus einer Kalium-Magnesiumsulfatlösung Kaliumsulfat niederschlägt, während Magnesium-Ferrosulfat gelöst bleibt. Praktisch könnte diese Reaction nur dann ausgebildet werden, wenn für das als Nebenprodukt gewonnene Magnesium-Ferrosulfat eine Verwendung zu erhoffen ist.

II. **Verfahren mit Zersetzung von Magnesiumsulfat und ohne Zersetzung von Kaliumsulfat.** A) Die Darstellung von Kaliumsulfat aus Kalium-Magnesiumsulfat mittels Chlorkalium nach H. Grüneberg wurde bereits in der ersten Entwicklung der Stassfurter Industrie praktisch durchgearbeitet, konnte sich jedoch auf der bisherigen Grundlage keinen dauernden Eingang verschaffen, da das hierzu erforderliche billige Kalium-Magnesiumsulfat aus Kainit nicht gewonnen wurde. Die Fabrikation, welche sich auf die bekannte Reaktion nach der Gleichung: $K_2SO_4.MgSO_4 + 2\,KCl = 2\,K_2SO_4 + MgCl_2$ (oder $KO,SO_3 + MgO,SO_3 + KCl = 2\,KO,SO_3 + MgCl$) stützt, wurde im Jahresbericht 1868 S. 282 und 1875 S. 487 beschrieben; da jedoch die bisherigen Mittheilungen über diesen Gegenstand unvollkommen sind, so wiederholte Precht die Versuche, um die günstigsten Bedingungen bei der Umsetzung zu ermitteln. Wie schon von Borsche (D. R. P. Nr. 2173) hervorgehoben ist, muss bei der Zersetzung des Kalium-Magnesiumsulfates mittels Chlorkalium nach Art des ununterbrochenen Auslaugens verfahren werden; Precht hat hierzu einen Apparat (*D. R. P. Nr. 14,534) construirt (Fig. 30 und 31). Derselbe besteht aus einem halbrunden, liegenden, durch senkrechte Scheidewände in


Fig. 31.

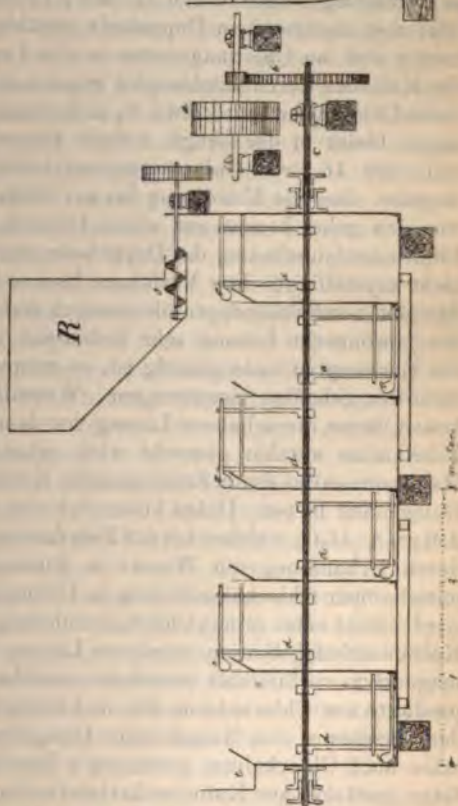


Fig. 30.

mehrere Abtheilungen getheilten Kessel, welcher als Rührvorrichtung eine durch Riemenscheibe *a* und Vorgelege *b* in Bewegung versetzte Welle *c* hat, mit Armen *d* und Löffeln *o*. Aus dem Behälter *R* wird Kaliummagnesiumsulfat mittels Schnecke *s* dem Apparat ununterbrochen zugeführt und während der Zersetzung durch die Löffel *o* in die folgende Abtheilung geschafft, bis es schliesslich am anderen Ende des Apparates in den Trichter *t* geworfen wird. Gleichzeitig erleidet das Doppelsalz durch eine von der entgegengesetzten Richtung zufliessende, bei 50° gesättigte 30procentige Chlorkaliumlösung, welche nur 1,2 Proc. Kaliumsulfat löst, eine Umsetzung in Kaliumsulfat und Kalium-Magnesiumchlorid; die Chlorkaliumlösung kommt zunächst mit dem nahezu fertig gebildeten und durch wenig Magnesiasalze verunreinigten Kaliumsulfat in Berührung, fliesst durch Löcher *g* in alle Abtheilungen und wird zuletzt mit unzersetztem Doppelsalz gerührt, um eine vollständig ausgenutzte und an Chlormagnesium reiche Lauge zu erhalten, aus welcher die Kalisalze durch Eindampfen gewonnen werden. Von dem angewendeten Chlorkalium wird etwa $^2/_3$ zu Kaliumsulfat nutzbar gemacht, $^1/_3$ dagegen bleibt in der Lauge, welche ausserdem Kalium-Magnesiumsulfat und etwa 16 Proc. Chlormagnesium enthält. Die vielfach verbreitete Angabe, dass die Umsetzung bis zur Bildung von künstlichem Carnallit vor sich geht, beruht auf einem Irrthum, da aus einer 16procentigen Chlormagnesiumlösung das Doppelsalz von Chlorkalium-Chlormagnesium nicht krystallisirt. Das Verfahren lässt sich selbstverständlich ohne Eindampfen von Salzlösungen ökonomisch nicht ausführen; da nun die Menge der gewonnenen Lösung sehr bedeutend und die Zusammensetzung für das Eindampfen nicht günstig ist, so entsprechen die praktischen Erfolge nicht den gehofften Erwartungen. Wesentlich günstiger liegt die Fabrikation, wenn die erhaltene Lösung vor dem Eindampfen in einer anderen Fabrikation nutzbar gemacht wird, wozu die Darstellung von Kalium-Magnesiumsulfat durch Zersetzung des Kainits unter Dampfdruck günstige Gelegenheit bietet. Dabei bildet sich das erwähnte Doppelsalz $K_2SO_4 . 2 MgSO_4 . H_2O$, welches bei der Fabrikation von Kalium-Magnesiumsulfat durch Behandlung mit Wasser in Bittersalz und Schönit, oder besser mittels einer Chlorkaliumlösung in Chlormagnesium und Schönit zerlegt wird. Statt einer reinen Chlorkaliumlösung lässt sich hierbei die bei der Kaliumsulfatfabrikation erhaltene Lösung von Chlorkalium und Chlormagnesium vortheilhaft verwenden, welche aus dem unreinen Zwischenprodukte nur Chlornatrium löst und Kaliumsalze ausscheiden lässt. Bei der Zersetzung von Kainit unter Dampfdruck wird neben dem Doppelsalze auch Chlorkalium gewonnen; dasselbe kann nach obiger Reihenfolge zunächst zur Kaliumsulfatfabrikation und die Lösung alsdann zur Zersetzung und Reinigung des Doppelsalzes, $K_2SO_4 . 2 MgSO_4 . H_2O$ Verwendung finden. Wenn die Lösung für Chlornatrium gesättigt ist, dient dieselbe zur Zersetzung von Kainit unter Dampfdruck, wird auf diese Weise in eine von Schwefelsäure fast freie Chlorkalium- und Chlormagnesiumlösung übergeführt und zum Verdampfen geeignet gemacht.

Eine ähnliche Zersetzung kann auch in der Glühhitze durch Wasserdampf bewirkt werden nach der Gleichung: $K_2SO_4.MgSO_4 + 2KCl + H_2O = 2K_2SO_4 + MgO + 2HCl$ (oder $KO,SO_3 + MgSO_3 + KCl + HO = 2KO,SO_3 + MgO + HCl$). Die Zersetzung von Magnesiumsulfat mit Chlorkalium in der Glühhitze wurde zuerst von De Luna zur Glaubersalzfabrikation praktisch durchgeführt (vgl. Jahresb. 1855 S. 59) und i. J. 1864 dieselbe Reaction von Clemm zur Nutzbarmachung von Kieserit empfohlen. In einer Patentanmeldung von M. Sprenger in Berlin (Nr. 27,965 vom 11. Oktober 1880) wurde die Behandlung der Mischung von Magnesiumsulfat und Chlornatrium bez. Chlorkalium in der Glühhitze mit überhitztem Wasserdampfe als eine wesentliche Neuerung und patentfähige Erfindung hingestellt. Der wichtigste Punkt, die Zersetzung von Kalium-Magnesiumsulfat mit Chlorkalium, ist jedoch in der betreffenden Patentbeschreibung nicht erwähnt; denn liesse sich die Reaction überhaupt mit gutem Erfolge ausführen, so würde die Verarbeitung dieses Doppelsalzes zunächst in Frage kommen. Nach vielen Versuchen, bei denen Precht auch auf die Gewinnung von Salzsäure Werth legte, hält er die praktische Anwendung dieser Methode für unmöglich. Ein inniges Gemenge von Kalium-Magnesiumsulfat und Chlorkalium, nach den Verhältnissen obiger Gleichung bei einer der Rothglühhitze nahe liegenden Temperatur mit überhitztem Wasserdampfe behandelt, schmilzt zu leicht, bevor eine wirkliche Salzsäureentwicklung stattfindet, und die Entwicklung wird vollständig unterbrochen, wenn die poröse Beschaffenheit der Mischung durch Zusammensintern verloren geht. Das Resultat blieb ebenfalls erfolglos, als bei einer höheren Temperatur überhitzter Wasserdampf in eine dünnflüssige geschmolzene Salzmischung eingeleitet wurde. Nach einer 2stündigen Einwirkung konnte nur eine Zersetzung bis zu 22 Proc. der theoretischen festgestellt werden.

Die zuerst von H. Schwarz (Jahresb. 1876 S. 450) versuchte Zersetzung von Kalium-Magnesiumsulfat durch Chlornatrium in der Kälte, behufs Gewinnung von Kaliumsulfat und Natriumsulfat ist ebenfalls nur einer beschränkten Anwendung fähig und könnte höchstens bei der Verarbeitung eines gering procentigen Kainits, welcher den zur vollständigen Umsetzung erforderlichen Ueberschuss an Chlornatrium enthält, in Frage kommen. Die Zersetzung des Kalium-Magnesiumsulfates durch Chlornatrium in der Glühhitze ist vielleicht leichter durchführbar als mittels Chlorkalium, dürfte aber in Rücksicht auf das erhaltene Produkt, bestehend aus Kaliumsulfat, Natriumsulfat und Magnesia, vom praktischen Standpunkte betrachtet, kaum eines Versuches werth sein.

B) Die allgemein bekannte Reaction der Zersetzung von Magnesiasalzen durch Calciumhydrat wurde in neuester Zeit zur Fällung von ...ium-Magnesiumsulfat behufs Darstellung von Kaliumsulfat wieder in ...egung gebracht; dabei verbindet sich, wie aus der oben unter IB ...geführten Betrachtung hervorgeht, das gefällte Calciumsulfat mit dem ...iumsulfat zu dem bekannten Doppelsalze: $K_2SO_4.CaSO_4.H_2O$ (oder

$KO,SO_3 + CaO,SO_3 + HO$) aus welchem durch heisses Wasser Kal sulfat gelöst wird. Das gefällte Magnesiumhydrat und Calciums bildet eine sehr voluminöse Masse, welche ein rasches und vollstän Auslaugen des Kaliumsulfates sehr erschwert und im Fabrikbet fast unmöglich macht. Nach den Beobachtungen von Hoppe-Se geht Gyps mit Wasser beim Erhitzen auf 140° in ein krystallini Pulver, bestehend aus halb gewässertem Calciumsulfat, $2 CaSO_4$. über, welches sich in unverändertem Zustande mit Kaliumsulfat verbindet. Um diese Eigenschaft auf obige Verhältnisse anzuwe versuchte Precht, das Auslaugen von Kaliumsulfat unter Dampfd vorzunehmen, und erhielt auch einerseits den gewünschten Erfolg eine ziemlich concentrirte Kaliumsulfatlösung erhalten wurde, aus wel beim Erkalten ein Theil des Salzes krystallisirte; die ausserdem zweckte Bildung einer krystallinischen Masse gelang wegen des handenen Magnesiahydrates nicht. Zur Umgehung der erwähnten Ue stände wurde von Dupré und Hake (D. R. P. Nr. 8021, vgl. Jahre 1880 S. 361) vorgeschlagen, die innige Mischung von Calciumhydrat u Kalium-Magnesiumsulfat zunächst zu glühen, um nach der Entwässeru von Calciumsulfat und Magnesiumhydrat Kaliumsulfat leichter auslau zu können; das Erhitzen muss so weit getrieben werden, dass der Gy todt gebrannt wird und beim Auslaugen kein Wasser aufnimmt. calcinirte Masse enthält das Kaliumsulfat so innig eingeschlossen, d ein vollständiges Auslaugen sehr schwierig ist und daher nur verdün Laugen erhalten werden, ohne der Hauptsache, durch direkte Kryst sation eine hohe Ausbeute an Kaliumsulfat zu erzielen, näher zu komm Diese Methode hat den oben dargelegten Verhältnissen gegenüber den Nachtheil, eine grössere Ausgabe für Arbeitslohn und Kohlen verursachen.

Um aus Kainit direkt Kaliumsulfat und Natriumsulfat darzustell macht J. Towsend (D. R. P. Nr. 10,641, vgl. Jahresb. 1880 S. 3 den Vorschlag, denselben mit Kieselsäure- und Thonerdesilicaten in zu vermengen und in Muffelöfen auf 400 bis 470° zu erhitzen, wo durch Einwirkung von Wasserdampf oder Luft Salzsäure bezieh. Ch entwickelt werden soll, während als Rückstand Kaliumsulfat, Natri sulfat, Magnesiumsilicat und Thonerdesilicat, entsteht. Dass dieses V fahren anderen Methoden gegenüber einen pecuniären Erfolg nicht zielen lässt, bedarf wohl kaum einer Erwähnung. In Anbetracht Ausgaben für gebrannten Kalk, der Schwierigkeit einer vollständi Auslaugung, des werthlosen Rückstandes und der Verdampfungskos verdünnter Sulfatlaugen hält Precht die unter B. aufgeführten thoden, welche zwar eine exact vor sich gehende chemische Reac zur Grundlage haben, vorläufig beim Fabrikbetriebe für nicht n bringend.

Die i. J. 1864 von H. Grüneberg ausgearbeitete Methode Darstellung von Kaliumsulfat mittels Chlorkalium in wässeriger Lös ist somit als die zur Zersetzung von Kalium-Magnesiumsulfat am meis

geeignete zu empfehlen. Auf der bisherigen Grundlage der Bildung von Kalium-Magnesiumsulfat aus Chlorkalium und Kieserit ist dieselbe nicht dauernd zur praktischen Ausführung gekommen; seitdem aber reines Kalium-Magnesiumsulfat aus Kainit dargestellt wird, dürften für diese Fabrikation günstigere Bedingungen vorhanden sein. In kleinem Maassstabe wird gegenwärtig auf diese Weise Kaliumsulfat von den Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall erzeugt.

Ein anderer Weg der Zersetzung von Kalium-Magnesiumsulfat liegt in dem Glühen mittels Kohle; das Verfahren, welches entsprechend der Gleichung: $2K_2SO_4.MgSO_4 + C = 2K_2SO_4 + 2MgO + 2SO_2 + CO_2$ oder $2(KO,SO_3 + MgO,SO_3) + C = 2KO,SO_3 + 2MgO + 2SO_2 + CO_2$ von Schwarz[1]) angegeben ist, wird, um eine rasche und vollständige Zersetzung des Doppelsalzes zu erhalten, dahin abgeändert, dass beim Glühen mit Kohle erst Kaliumsulfuret gebildet wird, welches dann in erhöhtem Maasse auf Kalium-Magnesiumsulfat zersetzend einwirkt (D. R. P. Nr. 15,747).

Kaliumsulfuret wird durch Glühen von Kalium-Magnesiumsulfat mit drei Atomen = 12,2 Proc. Kohle dargestellt; eine grössere Menge Kohle bedingt die Bildung von Kaliumbisulferet nach Gleichung II:

I) $K_2SO_4.MgSO_4 + 3C = K_2S + MgO + SO_2 + 2CO_2 + CO$ oder
$(KO,SO_3 + MgO,SO_3) + 3C = KS + MgO + SO_2 + 2CO_2 + CO$

II) $K_2SO_4.MgSO_4 + 4C = K_2S_2 + MgO + 3CO_2 + CO$.

Die in einem aus basischem Material hergestellten Ofen vorzunehmende Reduction beginnt schon vor dem Schmelzen und wird bei dunkler Rothglühhitze beendet, wobei das Salz zu einer zähen Masse zusammenschmilzt. Die entweichenden Gase, bestehend aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und schwefliger Säure, bewirken ein Aufblähen der Schmelze, welche beim Erkalten ein lockeres, poröses Gefüge annimmt. Der Verlust an Schwefel in Form von Schwefligsäure beträgt 20 bis 40 Proc.; der Rest bleibt im Kaliummonosulfuret und Bisulfuret des reducirten Rückstandes. Dieser wird mit Wasser ausgelaugt und dadurch das Schwefelkalium als Lauge von 1,34 spec. Gew. erhalten, während die Magnesia zurückbleibt.

Zur Herstellung von Kaliumsulfat und Magnesia aus Kaliummagnesiumsulfat wird dieses mit obigem Kaliumsulfuret zersetzt, welches in der Glühhitze und auch in wässeriger Lösung vorgenommen werden kann. Im ersteren Falle verläuft die Zersetzung nach der Gleichung: $4K_2SO_4 . MgSO_4 + K_2S = 5K_2SO_4 + 4MgO + 4SO_2$, oder $4(KO,SO_3 + MgO,SO_3) + KS = 5KO,SO_3 + 4MgO + 4SO_2$ in wässeriger Lösung dagegen nach der Gleichung: $K_2SO_4.MgSO_4 + K_2S + H_2O = 2K_2SO_4 + MgO + H_2S$ oder $(KO,SO_3 + MgO,SO_3) + K_2S + H_2O = 2KO,SO_3 + MgO + HS$.

Nach der ersten Methode wird Kalium-Magnesiumsulfat in einem aus Magnesiasteinen hergestellten Flammenofen bis zum Schmelzen er-

1) Dingl. Journ. 219 p. 352.

hitzt und wasserfreies Kaliumsulfuret hinzugefügt, wodurch sofort eine Entwickelung von Schwefligsäure bei lebhafter Reaction herbeigeführt wird. Die Masse wird in dem Maasse, in dem die Zersetzung fortschreitet, breiartig und schwer schmelzbar. Statt reinen wasserfreien Kaliumsulfurets kann auch das beschriebene Gemenge von Kaliummonosulferet, Kaliumbisulfuret und Magnesia benutzt werden, welches man am besten sofort bei der Darstellung im glühenden Zustande auf Kalium-Magnesiumsulfat einwirken lässt.

Dieselbe Reaction geht auch vor sich, wenn das geschmolzene Doppelsalz mit Kohle direkt zusammengebracht wird, wozu mindestens eine so grosse Menge Kohle erforderlich ist, dass die Zersetzung verläuft nach der Gleichung: $4(K_2SO_4.MgSO_4) + 4C = 3K_2SO_4 + K_2S + 4MgO + 4SO_2 + 4CO_2$ oder $4(KO,SO_3 + MgO,SO_3) + 4C = 3KO,SO_3 + KS + 4MgO + 4SO_2 + 4CO_2$. Die Bildung von Kaliumsulfuret, welches auf Magnesiumsulfat sofort zersetzend einwirkt, ist zur vollständigen Abscheidung der Magnesia erforderlich; daher muss die Menge der Kohle mindestens doppelt so gross genommen werden, als Schwarz a. a. O. vorschreibt. Der Zusatz von Kohle kann von 1 Atom = 4,1 Proc. bis zu 3 Atom = 12,2 Proc. gesteigert werden; im letzteren Falle wird die Operation unterbrochen, wenn die Masse beim Erkalten durch Kaliumsulfuret gefärbt erscheint. Das nach beiden Vorschriften dargestellte poröse Produkt wird mit heissem Wasser ausgelaugt; aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten Kaliumsulfat, während in der Mutterlauge das etwa gebildete Kaliumsulfuret gelöst bleibt. Der aus Magnesia bestehende Rückstand lässt sich leicht von der Lauge trennen und wird bei continuirlicher Auslaugung frei von Kaliumsulfat erhalten. Wird die beschriebene Reaction in einem glühenden Ofen bei Abschluss der Feuergase vorgenommen, so entweicht im ersteren Falle reine Schwefligsäure, im letzteren dagegen ein aus gleichen Volumen Kohlensäure und Schwefligsäure bestehendes Gas, welches mit Luft gemischt zur Schwefelsäurefabrikation geeignet ist.

Die Zersetzung von Kalium-Magnesiumsulfat mittels Kaliumsulfuret in wässriger Lösung findet bei jeder Concentration sowohl in der Kälte als auch in der Wärme statt; es ist jedoch vortheilhaft, mit einer 45-procentigen Kalium-Magnesiumsulfatlösung zu arbeiten, damit nach der Abscheidung der Magnesia mittels Filterpressen aus der heissen Lösung Kaliumsulfat krystallisirt. Lässt man eine concentrirte Kaliumsulfuretlösung auf krystallisirtes Kalium-Magnesiumsulfat einwirken, so geht letzteres in Kaliumsulfat, gemischt mit 10 Proc. Magnesia, über; aus dem erhaltenen Produkte kann die voluminöse Magnesia durch Schlämmen von dem krystallinischen Kaliumsulfat getrennt werden. Der beim Erwärmen der Lauge sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wird in bekannter Weise auf Schwefel verarbeitet, wozu die dargestellte Schwefligsäure Anwendung finden kann. Die bei dieser Methode erforderliche Lösung von Kaliummonosulfuret bezw. Kaliumbisulfuret wird nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellt; auch kann die kaliumsulfuret-

altige Mutterlauge von der Kaliumsulfat-Fabrikation hierzu nutzbar emacht werden.

H. Böckel in Stassfurt (*D. R. P. Nr. 14,938) will Kainit nd andere schwefelsaure Doppelsalze des Kaliums nd Magnesiums unter Verwendung von Chlorcalcium rarbeiten. Werden hiernach Kainit, Schönit u. dgl. Verbindungen it Chlorcalcium haltigen Laugen behandelt, so entsteht Gyps, Chloralium und Chlormagnesium. Die Flüssigkeit wird dann von dem ausschiedenen Gyps getrennt und wie gewöhnlich weiter verarbeitet.

H. Grüneberg[1]) bespricht die Darstellung von schwefelaurem Kalium aus den Stassfurter Kalirohsalzen. Beanntlich enthalten die Stassfurter Kalirohsalze ausser etwa 16 Proc. Chloralium in Form von Carnallit ($KMgCl_3.6H_2O$) oder *(KCl + 2MgCl + HO)* und anderen Salzen auch etwa 17,5 Proc. schwefelsaures Magnesium Form des Kieserit ($MgSO_4.H_2O$). Bald nach Beginn der Verarbeitung ieser Stassfurter Rohsalze i. J. 1861 (vgl. Jahresb. 1861 S. 216, 1862 220) war man bestrebt, aus denselben nicht allein das für die Salpeterbrikation erforderliche Chlorkalium darzustellen, sondern auch das für ndere hochwichtige Zweige der chemischen Industrie erforderliche chwefelsaure Kalium. Die Gegenwart eines die Schwefelsäure nur leicht ebunden haltenden Salzes, des schwefelsauren Magnesiums, schien hierzu ufzufordern. Grüneberg machte sich deshalb bereits i. J. 1862 an iese Aufgabe und stellte, zunächst mit reinen Materialien arbeitend, as bereits bekannte Doppelsalz aus schwefelsaurem Kalium und schwefelaurem Magnesium dar, indem er 1 Aeq. Chlorkalium und 2 Aeq. chwefelsaures Magnesium heiss löste und das gebildete Doppelsalz ($K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$) durch Krystallisation gewann. Aus diesem Doppelsalz das schwefelsaure Magnesium zu entfernen, war die nächste Aufgabe. Durch eine wiederholte Umkrystallisation desselben gelang s zwar, Salze zu gewinnen, welche immer reicher an schwefelsaurem Kalium und immer ärmer an schwefelsaurem Magnesium waren, doch war dies eine umständliche und deshalb recht kostspielige Fabrikation (vgl. S. 210). Ein anderer Weg, dieses Doppelsalz mit einem Aequialent Chlorkalium zu mischen und durch das hierin enthaltene Kalium as Magnesium des Doppelsalzes zu substituiren, nach der Formel $2K_2SO_4 + MgSO_4 + 3KCl = 3K_2SO_4 + KMgCl_3$ oder $4KO,SO_3 + 2MgO,SO_3 + 3KCl = 6KO,SO_3 + (KCl + 2MgCl)$ liess das erwünschte Ziel erreichen. Grüneberg glaubte Anfangs gefunden zu aben, dass diese Zerlegung nur bei einer hohen Temperatur bezieh. in Gefässen, welche mit einer Dampfspannung von 2 Atm. arbeiteten, ausführbar sei, ein Verfahren, welches Clemm später in sein Patent einschloss (vgl. Jahresb. 1864 S. 256). Weitere Versuche aber zeigten, ass die erwünschte Zerlegung auch unter einfacheren Verhältnissen zu rreichen war. In den Fabriken von C. Zimmer und Douglas wur-

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1179.

den mit Erfolg Versuche angestellt, die mit starker Spannung arbeitenden Apparate zu vermeiden, und heute denkt Niemand mehr daran, sich derselben zu bedienen. Immerhin war der Weg gezeigt, wie aus dem Doppelsalz das schwefelsaure Kalium zu isoliren sei, und es wurde auf dieser Grundlage weiter gearbeitet.

Zunächst musste man bestrebt sein, für die Darstellung des Doppelsalzes $K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$ (oder $KO,SO_3 + MgO,SO_3 + 6HO$ Schönit) sich möglichst reine Rohstoffe zu schaffen. War für das Chlorkalium dieser Weg durch die inzwischen entwickelte Chlorkalium-Industrie geschaffen, so fehlte es doch noch an einem Mittel, das schwefelsaure Magnesium in möglichst reiner Form zu gewinnen; denn der aus den Rohsalzschächten geförderte sogenannte Kieserit war ein ziemlich unreines Gemenge von schwefelsaurem Magnesium und Steinsalz mit wenigem Carnallit. Grüneberg gelangte zu reinem Kieserit durch das von ihm z. Z. eingeführte Aufbereitungsverfahren in den mit Chlormagnesiumlauge arbeitenden Setzmaschinen, welches den mit Steinsalz gemengten Kieserit als den specifisch schwersten Körper am Grunde der Setzkasten erscheinen liess. Dieser Kieserit wurde auf feinem Drahtsiebe in Wasser oder dünne Lauge getaucht, hier löste sich das Steinsalz auf, der eingesprengte Kieserit fiel als stärkemehlartige Substanz durch die Maschen des Siebes, um sich am Boden der Lösegefässe abzulagern. Später wurden zu demselben Zwecke die kieserithaltigen Löserückstände der Chlorkaliumfabriken verwendet und auch die Apparate zur Trennung von Kieserit und Steinsalz vereinfacht, sogenannte Waschtrichter eingeführt. Mittels des so gewonnenen Kieserits und hochgrädigen Chlorkaliums wurde nun das Doppelsalz Schönit gebildet. Anfangs löste man beide Körper heiss und liess dann den Schönit krystallisiren, später (i. J. 1864 nach Vorschlag von Schmidtborn in der Fabrik von Vorster und Grüneberg in Stassfurt, vgl. Jahresb. 1869 S. 242) wurde nur der Kieserit heiss gelöst und die Lauge auf trockenes, gesiebtes Chlorkalium gelassen, welches sich dann während des Erkaltens der Lauge in Schönit umsetzte.

Neben diesen Arbeiten liefen Versuche mit einem im Leopoldshaller Schachte gefundenen sogenannten „harten Salz", welches aus Sylvin, Kieserit und Kochsalz bestand und beim Lösen und Krystallisiren auf einfache Weise den Schönit ergab. Bald darauf wurde der Kainit gefunden, welcher den Schönit schon fertig gebildet enthielt und nunmehr das geeignetste Material zu bilden schien. Aber der Kainit wurde hoch im Preise gehalten, ergab, weil er ganz gelöst wurde, viel Mutterlauge, mit der man nicht gut umzugehen wusste, weil dieselbe in der Siedehitze durch gegenseitige Zersetzung von Chlormagnesium und schwefelsaurem Kalium, schwefelsaures Magnesium und Chlorkalium ergab. Zwar wurden später (bei Vorster und Grüneberg), um die Mutterlauge unterhalb der Siedehitze abzudampfen, sehr grosse flache Pfannen angelegt, welche mit Schmauchfeuer betrieben wurden; auch wurden mechanische Verdampfapparate angeschafft, welche durch Ober-

chenverdunstung rotirender hohler Kupferlinsen, welche von ge-nachtem Dampf durchströmt wurden, die Lauge bei niedriger Tem-ratur verdampften; aber diese langsame Verdunstung der Lauge er-es sich doch verhältnissmässig als so kostspielig, dass sie der Renta-lität des Verfahrens Eintrag that. Trotz des scheinbar am meisten eigneten Materials Kainit blieb die Fabrikation von Schönit aus Kieserit d Chlorkalium lange Zeit hindurch obenan; sie wurde ausser von rüneberg von Wünsche und Gering in Leopoldshall und ndrae und Grüneberg in Stettin ausgeführt.

Der auf die eine oder andere Weise dargestellte Schönit musste m in schwefelsaures Kalium umgewandelt werden und hierzu diente sschliesslich die von Grüneberg bereits i. J. 1862 aufgestellte Zer-gung mit Chlorkalium (vgl. Jahresb. 1868 S. 282). Schmidtborn ihrte in der Fabrik des Verfassers zuerst heisses concentrirtes Lösen es Schönits und Einwirkung der erhaltenen Lauge auf äquivalente lengen trockenen Chlorkaliums ein, welches sich während des Erkaltens er Lauge in schwefelsaures Kalium umsetzte, nach F. Michels die laceration des Schönits in Auslaugegefässen mit einer kalt gesättigten hlorkaliumlösung, bis der ganze Schönit in schwefelsaures Kalium ver-andelt war (vgl. Jahresb. 1869 S. 242). Die Behandlung der Mutter-uge war in beiden Fällen dieselbe, stets aber schwierig, weil der starke ehalt der Lauge an Chlormagnesium, einem Zersetzungsprodukt des chönits, in der Siedehitze auf das in der Lauge befindliche schwefel-aure Kalium einwirkte und dasselbe in Chlorkalium verwandelte, elches mit dem gebildeten schwefelsauren Magnesium dann Salznieder-chläge ergab, die leicht anbrannten und schwierig zu behandeln waren, rotzdem sie eigentlich, falls die angewendeten Rohstoffe rein waren, eicht hätten wieder in Schönit verwandelt werden können, wenn man ieselben richtig gattirt und in der Kälte hätte aufeinander wirken lassen. Genug, die Verarbeitung der Mutterlauge war stets das Hinderniss einer entablen Fabrikation, wenn auch sonst der Process glatt und elegant erlief, und das erzielte Fabrikat (K_2SO_4) oder (KO,SO_3) von vorzüg-licher Reinheit war.

H. Grüneberg[1]) theilt ferner die seit dem Jahre 1877 über iesen Gegenstand erschienenen 20 Patente ein: 1) in solche, welche die Darstellung von Schönit aus Kieserit und Chlorkalium bezieh. Car-nallit zum Gegenstande haben; 2) in solche, nach welchen Schönit aus Kainit dargestellt wird; 3) Patente, welche die Verarbeitung der Mutter-lauge und Nebenprodukte behandeln; 4) Patente, welche schwefelsaures Kalium aus Schönit auf anderem Wege als dem der Zerlegung durch Chlorkalium bezwecken.

1) Das Verfahren von F. Brünjes (D. R. P. Nr. 11, vgl. Jahresb. 1878 S. 429) ist wegen des kostspieligen Alkoholverlustes wohl niemals zu fabrikatorischer Durchführung gelangt. Das von C. Ferber

1) Chem. Industrie 1881 p. 110.

(D. R. P. Nr. 5068, vgl. Jahresb. 1879 S. 375) wird augenscheinlich zu kostspielig, weil dasselbe die Erzeugung zu grosser Mengen Lauge im Gefolge hat, welche, wie aus Obigem hervorgeht, stets der schwache Punkt der Fabrikation von schwefelsaurem Kalium aus dem Stassfurter Salze ist. — Hierher gehört noch das Verfahren von G. Borsche (D. R. P. Nr. 2173, vgl. Jahresb. 1878 S. 427) und das von H. Grüneberg (D. R. P. Nr. 5607, vgl. Jahresb. 1879 S. 374). Bei letzterem zeigt die Ausbeute, dass etwa 85 Proc. des angewendeten Chlorkaliums als Schönit erhalten werden.

2) Borsche (D. R. P. Nr. 10,642, vgl. Jahresb. 1880 S. 363) laugt den Kainit, um seine Zersetzung zu verhüten, bei der niedrigen Temperatur von 30 bis 35° aus; ein Zusatz von krystallisirtem Bittersalz zu der Lösung soll reinen Schönit fällen. Die Mutterlauge wird eingedampft und mit Chlormagnesium versetzt, wodurch Kochsalz gefällt wird; die hiernach weiter einzudampfende Lauge lässt schwefelsaures Magnesium fallen. Vielleicht ist die unter unangenehmen Verhältnissen sich bildende Abscheidung des letzteren Ursache gewesen, dieses Verfahren aufzugeben, und wir finden in einem ferneren Patent von Borsche und F. Brünjes (D. R. P. Nr. 10,701, vgl. Jahresb. 1880 S. 362) die Behandlung des Kainits bei einer Temperatur der Löselauge von 80°, bei welcher die Zerlegung des Schönits noch nicht stattfindet, aber erheblich mehr dieses Salzes aufgenommen wird, während von dem Kochsalz der Kainit wahrscheinlich nicht mehr gelöst wird, als bei der Behandlung des Kainits bei einer Temperatur von 30 bis 35°. Der Fortschritt ist unverkennbar. — Nach einem weiteren Vorschlage (D. R. P. Nr. 12,875) wenden die Genannten zum Auslaugen des Kainits einen aufsteigenden Strom von heissem Wasser an. — Nach einem Vorschlag (D. R. P. Nr. 11,028, vgl. Jahresb. 1880 S. 363) fällt Borsche den Schönit anstatt mit krystallisirtem Bittersalz auch mit schwefelsaurem Natrium.

Dupré und C. N. Hake (D. R. P. Nr. 6053, vgl. Jahresb. 1879 S. 374) behandeln fein gemahlenen Kainit mit einer mehr oder weniger concentrirten Bittersalzlösung, laugen durch dieselbe Chlormagnesium und Chlornatrium aus und lassen Schönit zurück. — R. Grüneberg in Alt-Damm (D. R. P. Nr. 10,754) verfährt ähnlich, indem er den gemahlenen Kainit mit einer kaltgesättigten Schönitlösung, welche Chlornatrium und Chlormagnesium löst, behandelt und Schönit zurückbehält. Die hierbei erzielten Laugen werden zum Lösen von Rohsalz benutzt. Die Vorschläge von H. Precht wurden S. 212 besprochen. — M. Nahnsen (D. R. P. Nr. 10,772, vgl. Jahresb. 1880 S. 362) scheidet den Schönit aus dem Kainit durch Glühen desselben.

3) R. Grüneberg (Erl. D. R. P. Nr. 4933, vgl. Jahresb. 1879 S. 373) führt diejenigen Salze, welche bei Eindampfung der nach Zerlegung des Schönits mit Chlorkalium erhaltenen Lauge entfallen, je nach ihrer Zusammensetzung, durch Behandeln mit Bittersalzlauge oder Chlorkalium haltiger Macerationslauge wieder in Schönit über. Später um-

R. Grüneberg (D. R. P. Nr. 10,753, vgl. Jahresb. 1880 S. 362) die Verdampfung der bei der Zerlegung von Schönit gewonnenen Lauge, indem er dieselbe zum Lösen von Rohsalz, künstlichem Carnallit oder Kainit verwendet. Dies ist als ein günstiges Vermeiden der Klippen, welche die Sulfatfabrikation aus Kainit darbietet zu bezeichnen. Bernhardi (D. R. P. Nr. 10,821, vgl. Jahresb. 1880 S. 362) fällt die kalihaltige Mutterlauge des Schönits oder schwefelsauren Kaliums als schwefelsaure Doppelsalze, anstatt dieselben zu verdampfen. Die zurückbleibende Lauge benutzt derselbe zur Behandlung von Kainit bezieh. Carnallit. Später verwendet Bernhardi (Erl. D. R. P. Nr. 12,498) die Mutterlauge des Schönits oder schwefelsauren Kaliums zum Verdünnen der concentrirten heissen Carnallitlauge, um ein Ausscheiden des Kochsalzes beim Erkalten desselben zu verhüten.

4) Dupré und Hake (D. R. P. Nr. 8021, vgl. Jahresb. 1880 S. 361) mischen Schönit mit Kalkhydrat oder Pulver von ungelöschtem Kalk. Der entstehende Brei wird entweder calcinirt, oder einige Tage der Ruhe überlassen, bis er erhärtet und sodann ausgelaugt. Nach Grüneberg werden bei diesem Verfahren sehr dünne Laugen einzudampfen sein. — C. Hake (Erl. D. R. P. Nr. 9108, vgl. Jahresb. 1880 S. 361) sucht aus dem Kalirohsalze durch Mischung eine Lösung derselben mit Kieserit und Gyps ein Kalium-Calciumsulfat herzustellen. Dieses Salz wird calcinirt und durch Auslaugen dann schwefelsaures Kalium gewonnen. Dieses Verfahren ist augenscheinlich wie das vorstehende von Dupré und Hake mit Erzeugung sehr dünner Laugen verknüpft.

Aus dem Uebermaass von zu Tage getretenen Ideen hebt schliesslich Grüneberg einzelne hervor, welche seiner Ansicht nach Beachtung verdienen. Vor Allem scheint es geboten zu sein, die Fabrikation des Schönits bezieh. schwefelsauren Kaliums mit Aufwand von einer möglichst geringen Menge Wassers zu betreiben und die abfallende Lauge so arm an Kalium oder, was damit gleichbedeutend, so reich an Chlormagnesium zu gewinnen, wie dies möglich ist. Beginnt man mit der ersten Gruppe der Patente, so möchte das Verfahren Grünebergs (Jahresber. 1879 S. 374) vielleicht das abgerundetste zu nennen sein. Bei Verwendung des Kainits als Rohmaterial dürfte, um einen reinen Schönit zu erzielen, das Verfahren von Borsche und Brünjes (Jahresber. 1880 S. 362) ein sehr beachtenswerthes sein. Ein gleiches dürfte von dem Verfahren von Dupré und Hake (Jahresber. 1879 S. 374) zu sagen sein. Handelt es sich darum, einen weniger reinen, aber billigen Schönit aus dem Kainit darzustellen, so ist gewiss das Verfahren von Dupré und Hake als solches anzuerkennen. Für Verarbeitung der Mutterlauge scheinen sich die Verfahren von R. Grüneberg (Jahresber. 1880 S. 369) und Bernhardi (D. R. P. Nr. 12,498) zu empfehlen, weil sie ein Verdampfen derselben im Sulfatbetriebe überflüssig machen. Die Verfahren, schwefelsaures Kalium aus dem Schönit durch Kalk zu fällen (Dupré und Hake, Jahresber. 1880 S. 361

und C. Hake, Jahresber. 1880 S. 361), ein Kalium-Calciumsulfat herzustellen, möchte vielleicht der dabei erzielten dünnen Lauge, wie oben schon bemerkt, wegen eine Aussicht auf Rentabilität nicht haben. Es soll aber der etwaigen praktischen Ausführung dieses Verfahrens nicht vorgegriffen werden.

Nach Grüneberg würde eine Combination verschiedener Verfahren, wie z. B. desjenigen von Borsche und Brünjes (Jahresbericht 1880 S. 362) oder desjenigen von Dupré und Hake (Jahresbericht 1879 S. 374) mit demjenigen von R. Grüneberg (Jahresbericht 1880 S. 362), oder Bernhardi (Jahresbericht 1880 S. 362) vielleicht die meiste Aussicht auf Erfolg haben. Ein Erfolg würde aber nur ein solches Verfahren zu nennen sein, welches schwefelsaures Kalium aus Stassfurter Salzen um ein wesentliches billiger herstellen lässt, als dies durch Zerlegen des Chlorkaliums mittels Schwefelsäure in Sulfatöfen unter Mitberechnung der hierbei gewonnenen Salzsäure zu erreichen ist. Es ist möglich, dass die Stassfurter Industriellen zu diesem Ziel gelangen, wenn denselben stets, wie es augenblicklich bereits der Fall ist, das Kalium in der schwefelsauren Verbindung des Kainit billiger geliefert wird als in der Chlorverbindung des Carnallits. Die Mittel, eine Sulfatindustrie in Stassfurt entstehen zu lassen, werden demnach heute lediglich in den Händen der vereinigten Rohsalzschächte liegen; es wäre zu wünschen, dass die betreffenden Unternehmer dasjenige durchführen, was, allgemein aufgefasst, der deutschen chemischen Industrie am meisten frommt.

Zur Herstellung von kohlensaurem Kalium versetzt R. Engel[1]) in Paris (D. R. P. Nr. 15,218) eine Lösung von Chlorkalium mit kohlensaurem Magnesium und sättigt dieselbe mit Kohlensäure. Nach der Gleichung $3\,MgCO_3 + 2\,KCl + CO_2 + H_2O = 2\,MgKH(CO_3)_2 + MgCl_2$ (oder $3\,MgO,CO_2 + KCl + CO_2 + HO = (2\,MgO,CO_2 + KO,CO_2 + HO,CO_2) + MgCl$) scheidet sich die Doppelverbindung von Magnesium-Kaliumbicarbonat aus. Von der Chlormagnesiumlauge getrennt, wird dieser Niederschlag für sich oder mit Wasser erhitzt, wobei er in Magnesiumcarbonat und Kaliumcarbonat zerfällt: $2\,MgKH(CO_3)_2 = 2\,MgCO_3 + K_2CO_3 + H_2O + CO_2$. Das kohlensaure Kalium wird mit Wasser ausgelaugt, kohlensaures Magnesium und Kohlensäure gehen in den Process zurück, welcher augenblicklich in Montpellier im Grossen versucht wird.

Zur Bestimmung des Kaliumsulfates im Kainit benutzt H. Precht[2]) die Thatsache, dass der Kainit in den Bergwerken nur mit wechselnden Mengen von Steinsalz verunreinigt ist, der Gehalt der übrigen in geringen Mengen auftretenden Gemengtheile von Anhydrit und Thon in verschiedenen Schichten gleich bleibt. Da nun der Chlorgehalt im Kainit der Formel $K_2SO_4.MgSO_4.MgCl_2.6\,H_2O$ entsprechend

1) Compt. rend. 92 p. 725.
2) Chem. Industrie 1881 p. 4.

8 Proc. und im Steinsalz 60,61 Proc. beträgt, so kann man auf nd dieses Unterschiedes aus einer Chlorbestimmung den Gehalt an iumsulfat hinreichend genau ermitteln, indem der Zunahme von roc. Chlor eine Abnahme von 0,76 Proc. Kaliumsulfat und eine Zume von 2,16 Proc. Chlornatrium entspricht. Bei der Ausführung er Methode werden 10 Grm. fein gemahlener Kainit in 500 Kubiktim. Wasser gelöst, ohne zu filtriren, 20 Kubikcentim. mit Zehntelerlösung titrirt. Es entspricht dann:

Silberlösung	Kaliumsulfat	Chlornatrium
24,0 Kubikcentim.	29,33 Proc.	15,17 Proc.
25,0	28,67	17,08
26,0	27,89	19,00
27,0	27,21	21,09
28,0	26,55	22,80
29,0	25,87	24,68
30,0	25,11	26,60
31,0	24,53	28,63
32,0	23,84	30,54
33,0	23,18	32,40
34,0	22,52	34,32

Am 1. Mai 1880 schickte R. Tatlock ein Rundschreiben an die lisalzfabrikanten Deutschlands, in welchem das folgende Verhren zur Bestimmung des Kaligehaltes der Kalilze empfohlen wird:

Löse 35 Grm. der Probe in Wasser, filtrire wenn nöthig und verme auf 500 Kubikcentim. Bringe 10 Kubikcentim. dieser Lösung eine kleine Porzellanschale, füge 20 Kubikcentim. Wasser zu, rühre und füge dann 30 Kubikcentim. einer Platinchloridlösung zu, welche 100 Kubikcentim. 7 Grm. Platin enthält. Verdampfe im Wasserle, aber nicht zur völligen Trockne, füge einige Tropfen Wasser zu, dampfe wiederum, behandle den Niederschlag unter gutem Umrühren 2 Kubikcentim. der Platinchloridlösung, bringe ihn auf ein Filter, sche ihn auf demselben mit noch 1 Kubikcentim. der Platinchloridng und wasche nun Schale, Filterinhalt und Filter mit so wenig als glich Alkohol von 95 Proc. Trockne nunmehr das Filter auf dem sserbade, bringe den Niederschlag möglichst vollständig in eine ine Platinschale, trockne ihn bei 100° und wäge, das Filter aber, n noch Spuren des Niederschlages anhaften, äschere ein, wäge den ckstand (Pt + 2 KCl), berechne ihn auf Kaliumplatinchlorid und ire das so erhaltene Gewicht zu der bereits gefundenen Menge des teren.

Im Auftrage der Chlorkaliumfabriken zu Leopoldshall und Stasst haben Zuckschwerdt und West[1]) dieses Verfahren geprüft. diesem Zweck wurde reines Chlorkalium in Kaliumplatinchlorid rgeführt und dieses wieder zersetzt, um völlig reines Chlorkalium zu alten. Nach dem Verfahren von Tatlock wurden in demselben 99,53

1) Zeitschrift für analyt. Chemie 1881 p. 185.

bis 99,80, im Mittel 99,683 Proc., nach dem in Stassfurt üblichen Verfahren 99,90 bis 100,11, im Mittel 100,023 Proc. aufgefunden, wenn $K_2PtCl_6 = 488,20$[1]). Drei der letzten Analysen ergaben, nachdem der getrocknete Niederschlag später auch nach Tatlock behandelt, d. h. das Filter verascht wurde, im Durchschnitt statt 100,020 nur 99,917 Proc. Es wurden ferner Versuche mit Mischungen von reinem Chlorkalium und reinem Chlornatrium angestellt, welche den gewöhnlichen Handelsproben ungefähr entsprachen. Bei 90 Proc. Chlorkalium und 10 Proc. Chlornatrium wurde nach der Methode von Tatlock erhalten 89,693 Proc. Chlorkalium statt 90,00, nach Stassfurter Methode 90,066 Proc. statt 90,00. Bei 85 Proc. Chlorkalium und 15 Proc. Chlornatrium ergab sich nach der Methode von Tatlock statt 85,00 nur 84,635 Proc., nach Stassfurter Methode statt 85,00 blos 84,94 Proc. Die Resultate nach der Tatlock'schen Methode sind also durchschnittlich um etwa 0,35 Proc. zu niedrig, während die nach Stassfurter Methode erhaltenen der Wahrheit hinlänglich nahe kommen. Die Erklärung hiefür liegt einmal darin, dass Platinchlorid Kaliumplatinchlorid in ziemlichen Mengen löst. 100 Kubikcentim. einer Lösung von 7 Grm. Platin in 100 Kubikcentim. lösten bei etwa 30stündigem Schütteln am Schwungrade einer Dampfmaschine 325 Milligrm. K_2PtCl_6. Concentrirtes Platinchlorid löst allerdings weniger; immerhin bleibt der Fehler so bedeutend, dass sich die ersten Tropfen des Filtrates nach Tatlock durch Zusatz von absolutem Alkohol trüben und mikroskopische Krystalle von Kaliumplatinchlorid ausfallen. So gaben bei einer Analyse nach Tatlock 2,1 Grm. KCl 6,8553 Grm. K_2PtCl_6 = 2,095 Grm. oder 99,76 Proc. Chlorkalium. Aus dem alkoholischen Waschwasser wurden noch 0,0195 K_2PtCl_6 entsprechend 0,005959 oder 0,284 Proc. KCl abgeschieden. Ausserdem entsteht bei dem Verbrennen des Filters ein merklicher Verlust durch Verdampfen von KCl, welcher von der Menge des am Filter haften gebliebenen Niederschlages abhängig ist. Ausser diesen beiden offenbaren Fehlerquellen hat die Tatlock'sche Methode noch folgende kleinere Nachtheile: Das Abmessen von 10 Kubikcentim. einer Lösung von 35 Grm. in 500 Kubikcentim. ist eine sehr schwierige Arbeit, da ein Tropfen Verlust bereits einen Fehler von 0,5 Proc. KCl giebt bei 100procentigem Salz. Tatlock bringt den Inhalt des zum Abdampfen benutzten Porzellanschälchens mit Hilfe von zuerst 2, nachher noch 1 Kubikcentim. Platinchloridlösung auf das Filter und wäscht dann mit Alkohol aus; das Decantiren ist aber namentlich bei grösseren

1) Nach den Untersuchungen von K. Seubert (vgl. S. 97) ist das Atomgewicht des Platins 194,46. Für das Kaliumplatinchlorid ergeben sich folgende Zahlen:

		Berechnet	Gefunden
Pt	194,46	40,119	40,110
2 KCl	148,79	30,697	30,685
Cl_4	141,46	29,184	29,211
	484,71	100,000	100,006

Mengen Niederschlag stets die schnellere und sicherer zum Ziele führende Methode des Auswaschens. Zu berücksichtigen ist noch der Ueberschuss an Platinchlorid; denn während zu 0,7 Grm. Chlorkalium nur 0,925 Grm. Platin gehören, verwendet Tatlock 2,1 Grm. Die Tatlock'sche Methode giebt daher keine richtigen Resultate und ist deshalb vollkommen zu verwerfen. Die Fresenius'sche Methode ist offenbar eine solche, welche vollkommen genaue Resultate liefert, nur ist sie für die Praxis etwas zu umständlich und glauben die Verfasser daher für den Gebrauch in Fabriken der folgenden in Leopoldshall-Stassfurt allgemein üblichen Methode den Vorzug geben zu müssen: 10 Grm. der gut gemischten Probe werden in einem Halbliter-Kolben gelöst, bis zur Marke aufgefüllt, geschüttelt, ein entsprechender Theil abfiltrit und davon 20 Kubikcentim. (= 0,4 Grm.) abgemessen. Dieselben werden in einer Porzellanschale mit 7 Kubikcentim. einer Lösung von Platinchlorid versetzt, welche 10 Grm. Platin in 100 Kubikcentim. enthält. Da Handelsanalysen selten mehr als 20 Proc. Clornatrium haben, so ist stets ein bedeutender Ueberschuss an Platinchlorid vorhanden. Der Inhalt der Schale wird dann auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln oder Umrühren bis zur Syrupconsistenz verdampft, so dass nach dem Erkalten die Masse trocken erscheint. Die freie Salzsäure ist dabei zum grössten Theil verjagt. Nach dem Erkalten übergiesst man die Masse mit etwa 10 Kubikcentim. Alkohol von 95 Proc. (absoluter Alkohol giebt dieselben Resultate), zerreibt mit einem Glasstäbchen die Masse gründlich und giesst das Waschwasser durch ein gewogenes Filter, spritzt wieder Alkohol auf (diesmal genügt eine etwas kleinere Menge), reibt die Masse wiederum durch, giesst das Waschwasser ab und wiederholt diese Operation nochmals. In der Regel wird bei dem zweiten Decantiren die Farbe der Auswaschflüssigkeit — und somit der Gehalt an Platindoppelsalzen — nur noch sehr gering sein; beim dritten Male verschwindet sie sicher ganz, andernfalls die Operation nochmals wiederholt werden müsste. Der Niederschlag, der nun aus vollkommen reinem Kaliumplatinchlorid besteht, wird dann mit Hilfe der Alkoholspritzflasche auf das Filter gebracht und dasselbe nach etwa $^1/_2$stündigem Trocknen bei 110 bis 115° unter denselben Bedingungen wie das leere Filter gewogen. Die Gesammtmenge des verbrauchten Alkohols beträgt in der Regel 50 Kubikcentim. (vgl. Jahresber. 1880 S. 366).

West[1]) empfiehlt zur Bestimmung des Kalis in schwefelsaurem Kali folgendes Verfahren: Man löst 10 Grm. des zu untersuchenden Salzes in einem 500 Kubikcentim.-Kolben mit 350 bis 400 Kubikcentim. Wasser und etwa 25 Kubikcentim. 25procentiger Salzsäure auf und fügt unter öfterem Aufkochen nach und nach so viel Chlorbaryumlösung (dieselbe ist fast gesättigt und enthält im Liter 50 Kubikcentim. wässriger Salzsäure) hinzu, dass die Schwefelsäure

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. 357.

gerade ausgefällt ist. Eine ganz geringe Menge überschüssiger Schwefelsäure ist bekanntlich ohne Einfluss auf das Resultat, während Chlorbaryum im Ueberschuss das Resultat erhöht, da Barymplatinchlorid sich beim nachherigen Auswaschen mit Alkohol zersetzt und der Kaliumplatinchlorid-Niederschlag durch beigemengtes Chlorbaryum verunreinigt wird. Will man sich nicht auf diese Art des Chlorbaryum-Zusatzes einlassen, so bestimmt man die Schwefelsäure des zu untersuchenden Salzes durch Titriren mit Chlorbaryum und chromsaurem Kali und setzt danach von einer Chlorbaryumlösung, deren Gehalt man genau kennt, die berechnete Menge zu dem in saurer Lösung (wie oben!) befindlichen Kalisalze. Der fernere Gang der Analyse ist derselbe wie der bei S. 231 besprochenen Kalibestimmung im Chlorkalium bis auf folgende Unterschiede: Zunächst hat man beim Abdampfen darauf zu achten, dass die freie Salzsäure gänzlich verjagt wird, was namentlich bei viel Magnesia enthaltenden Salzen nicht leicht ist. Sodann ruft Baryumsulfat einen Fehler hervor, der durch Rechnung zu korrigiren ist. Man hat in 10 Grm. K_2SO_4 4,59 Grm. $SO_3 = 13,37$ Grm. $BaSO_4$, welche 3 Kubikcentim. (genauer 2,99 Kubikcentim.) einnehmen. Wenn man nun hiernach die Flüssigkeit einschliesslich des Baryumsulfats auf 503 Kubikcentim. — statt 500 — bringt und hiervon z. B. 20 Kubikcentim. (entsprechend 0,4 Grm. K_2SO_4) zur Analyse verwendet, so erhält man ein um 1,1 Proc. zu niedriges Resultat.

Diese Correctur wird natürlich bei Salzen mit anderem Kali-, bez. Schwefelsäuregehalte sich ändern. Durch den Versuch ist festgestellt worden, dass jeder Kubikcentimeter des entstehenden Baryumsulfats ziemlich genau doppelt so viel Alkali festhält, als ein Kubikcentimeter der bis zur Marke aufgefüllten Flüssigkeit enthält. Hiernach kann man folgende für alle Schwefelsäure enthaltenden Kalisalze zutreffende Regel aufstellen: Man berechnet aus dem Schwefelsäuregehalt des Salzes die zu erhaltende Anzahl von Kubikcentimetern Barymsulfat und lässt die so erhaltene Zahl als Kubikcentimeter Flüssigkeit an 500 fehlen. 10 Grm. K_2SO_4 (100 Proc.) geben z. B. 3 Kubikcentim. $BaSO_4$; diese halten so viel Kali zurück, wie in 6 Kubikcentim. Lösung ist. Man hätte also zunächst für das Volum des Baryumsulfats 3 Kubikcentim. über die Marke anzufüllen = 503 Kubikcentim.; für das von 3 Kubikcentim. $BaSO_4$ zurückgehaltene Kali jedoch 6 Kubikcentim. Flüssigkeit weniger zu nehmen = 497 Kubikcentim. einschl. $BaSO_4$. Der unbequemen Operation des Auffüllens bis 497 Kubikcentim. oder ähnlich (oder Auffüllen bis 503 oder ähnlich und Rechnung) dürfte jedoch stets ein gleichmässiges Auffüllen bis 500 Kubikcentim. mit gleichzeitiger Berechnung der unter diesen Umständen nöthigen Correctur vorzuziehen sein. Z. B. K_2SO_4, chemisch rein, enthält 45,9 Proc. SO_3 = 3 Kubikcentim. $BaSO_4$; hiernach aufgefüllt zu 497 Kubikcentim. statt 494; das erhaltene Resultat ist also zu multipliciren mit 1,006 (= 497 durch 494, die Zahl der angewandten Kubikcentimeter dividirt durch die Zahl der anzuwendenden). 0,4 Grm. schwefelsaures

1,115 Grm. K_2PtCl_6 = 99,5 Proc. K_2SO_4 multiplicirt
,09 Proc.
mung des Kalis mittels Platinchlorid will
erhaltene Kaliumplatinchlorid in Wasser lösen, mit
en und die entstehende Farbe mit denjenigen ver-
Platinlösungen von bekanntem Gehalt nach dem Ver-
lium zeigen. D. Lindo[2]) bespricht die gewichts-
mung des Kalis mittels Platinchlorid.
n nach L. L. de Koninck[3]) eine etwa zehnprocentige
rigsaurem Natron mit etwas Kobaltchlorür und Essig-
man ein Reagens auf Kali, welches bedeutend
als Platinchlorid. Dasselbe erzeugt in einer Lösung,
hlorkalium auf 100 Theile Wasser enthält, sofort einen
lag. Man erhält einen solchen auch noch bei einer
1 : 1000; steigt die Verdünnung aber bis zum Ver-
000, so entsteht kein Niederschlag mehr. Das Am-
e ähnliche, aber viel weniger empfindliche Reaction;
agnesia, des Kalks, Baryts, Strontians, Eisens, der
es Zinks werden durch das Reagenz nicht gefällt. —
n wird von Ch. O. Curtmann[4]) beschrieben.
immung des Kalis oder Natrons in der
mischt sie H. Hager[5]) mit der vierfachen Menge
chtet mit etwas Wasser an, erwärmt und trocknet die
sie, zu Pulver zerrieben, mit absolutem Weingeist zu
h. Natriumpikrinat erfordert bei mittlerer Temperatur
(98- bis 99proc.) Weingeist zur Lösung, während das
twa 2500 Th. dieses Weingeistes erfordert. Den Zeit-
des Auswaschens mit dem Weingeist erkennt man,
Tropfen des vom Filter abtropfenden Weingeistes auf
giebt und hier trocknen lässt. Ist die Potasche sehr
dieselbe wie vorher mit Pikrinsäure und Weingeist zu
von der weingeistigen Natriumpikrinatlösung der Wein-
ren, der Rückstand in wenig Wasser aufzunehmen, ein-
durch Behandeln mit Benzol von der freien, anhängen-
zu befreien, hierauf zu trocknen (im Wasserbade) und
Menge des trocknen Kaliumpikrinats mit 0,177 multi-
ie Menge des Kaliumoxyds, mit 0,259 multiplicirt, die
rfreien Kaliumcarbonats. Als Verlust lässt sich auf je
m. des Weingeistes 0,005 Grm. Pikrinat annehmen.
wichts des Natriumpikrinats mit 4,736 dividirt ergiebt
rleeren Natriumcarbonats.

meric. Soc. 2 p. 145.
rs 44 p. 78 und 129.
analyt. Chemie 1881 p. 390.
deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1951.
alh. 1881 p. 225.

Sodafabrikation.

Untersuchungsmethoden. Nach dem Bericht[1]) von G. Lunge an die Generalversammlung des Vereins deutscher Sodafabrikanten haben sich schon seit längerer Zeit im Gebiete der chemischen Industrie viele Missstände dadurch ergeben, dass für denselben Zweck sehr verschiedene, zuweilen auch entschieden ungenaue Methoden angewendet werden und dadurch oft ernstliche Differenzen zwischen Käufer und Verkäufer entstehen. Auch verhindert dieser Umstand, dass die Betriebsresultate der einzelnen Fabriken unter einander vergleichbar werden, und er kann selbst innerhalb der Fabriken zu Selbsttäuschungen in Bezug auf den Fabrikationsprocess führen. Aus diesem Grunde ist es dem Verein der Sadafabrikanten wünschenswerth erschienen, ein Werk in Form eines Taschenbuches ausarbeiten zu lassen, welches für alle in Sodafabriken vorkommenden Laboratoriumsarbeiten je eine, und zwar die möglichst beste, Analysirmethode aufstellt; auch die Kalisalz- und Ammoniaksalzfabrikation sollte dabei berücksichtigt werden. Aehnliche Uebereinstimmung sollte in Bezug auf die erforderlichen Tabellen erzielt werden. Für diesen Zweck hat der Verein aus seiner Mitte eine die verschiedenen Seiten der zu behandelnden Industrie repräsentirende Fach-Commission niedergesetzt und es ist Lunge der Auftrag geworden, im Verein mit dieser Commission die Ausarbeitung jenes Werkes zu übernehmen. Noch zweifelhafte Angaben hat Lunge dann durch gemeinschaftliche Untersuchungen mit Schäppi klarzustellen gesucht. Es wurden auf diese Weise im Wesentlichen folgende Resultate erzielt.

1. Untersuchung von Brennstoffen. Die Aschenbestimmung von Kohlen und Koks im Platinschiffchen in einem Sauerstoffstrome erschien der Commission für Einzelbestimmungen zu umständlich, die Einäscherung im Platintiegel und selbst in der Schale wurde als zu langsam bezeichnet[2]), empfohlen wird dagegen das Verfahren von J. Löwe[3]), welches sich darauf gründet, dass man die Feuergase daran hindert, sich mit der zur Oxydation dienenden Luft zu mengen. Man steckt zu diesem Zwecke den Platintiegel in ein passendes rundes Loch eines thönernen Tiegeldeckels u. dgl., welchen man über einem Bunsen'schen Brenner schief aufstellt, so dass die Verbrennungsgase unten abströmen, während oben ein Luftstrom entsteht, der in den Tiegel eindringt und das Material verascht. Den mit Loch versehenen Thondeckel ersetzte Lunge durch ein Stück Abestpappe, in welcher ein solches Loch mit jedem Federmesser eingeschnitten werden kann, und fand nun, dass man die Veraschung in 2 Stunden leicht und vollständig durchführen konnte. Um-

1) Sonderabdruck aus Nr. 11 der Chem. Industrie 1881; vom Verf. gef. eingeschickt.

2) Vergl. jedoch Ferd. Fischer, Chem. Technologie der Brennstoffe p. 114.

3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. 223.

ihren mit Platindraht ist natürlich nützlich. — Von der Berthier'-schen Heizprobe wird mit Recht Abstand genommen.

2. Analyse von Rauch- und Generatorgasen. Zur Untersuchung der Rauchgase wird mit den bekannten Apparaten (Jahresbericht 1880 S. 231) Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd bestimmt. Für die Bestimmung des Wasserstoffes und der Kohlenwasserstoffe fehlt es augenblicklich noch an einem für kleinere technische Laboratorien passenden Apparate [1]).

3. Anemometer. Lunge empfiehlt den Zugmesser von Fletcher.

4. Pyrometer. Zu den besten Pyrometern gehört das Thalpotasimeter von Schäffer und Budenberg und das Graphit-Pyrometer von Steinle und Hartung; aber auch diese Insrumente bedürfen jedenfalls von Zeit zu Zeit der Controlle bez. Rectification. Diese wird sich am leichtesten durch einen einfachen calorimetrischen Versuch, z. B. mit Fischer's Calorimeter [2]), ausführen lassen; für die regelmässige Betriebscontrole wäre die calorimetrische Methode zu umständlich. W. H. Weber hat speciell für technische Zwecke ein Instrument construirt, welches auf Grund der Veränderung des Leitungswiderstandes eines Platindrahts Temperaturdifferenzen mit derselben Leichtigkeit und Schnelligkeit wie ein Thermometer, aber bis zur Glühhitze zu messen gestattet; d. i. das Princip des Siemens'schen Pyrometers, aber in weit handlicherer, billigerer und für die Praxis brauchbarerer Form. Die Anfertigung dieses Instrumentes ist schon in die Hand genommen und werden weitere Mittheilungen darüber in Aussicht gestellt.

5. Bestimmung von Stickoxyd in Kammer-Austrittsgasen. Während die Methoden für Bestimmung der meisten aus den Schwefelsäurekammern entweichenden Gase, namentlich des Sauerstoffs (Jahresber. 1880 S. *231) und der Säuren des Schwefels und Stickstoffs, hinreichend ausgebildet sind, fehlt es noch an einer brauchbaren Methode für Bestimmung des Stickoxyds und Stickoxyduls. Dass Stickoxyd in den Kammeraustrittsgasen wirklich vorkommt, ist schon mehrfach nachgewiesen worden; selbst bei Ueberschuss an Sauerstoff, wie derselbe ja jedenfalls vorhanden sein soll, ist doch die Vermischung der Gase in den Kammern, Thürmen und Leitungsröhren nie so absolut, dass nicht lokal auch etwas Stickoxyd übrig bleiben und schliesslich aus dem Kamin entweichen kann. Noch viel leichter wird das der Fall sein, wenn man nach dem Vorschlage von Lasne und Benker (S. 165 — einige Fabrikanten sollen das Princip derselben schon früher angewendet haben, welches auch in Schwarzenberg's Werk S. 396 angedeutet ist, obwohl Lunge die dort sowie von Lasne und Benker gegebene Erklärung auf Grund seiner Versuche unbedingt als unrichtig ansehen

1) Ohne Quecksilberwanne wird man bei diesen Bestimmungen schwerlich genaue Resultate erzielen können (vergl. Jahresbericht 1880 p. *934 und Chem. Technologie der Brennstoffe p. *194). F.

2) Fischer, Chem. Technologie der Brennstoffe p. 61.

muss)[1], schweflige Säure in den Gay-Lussacthurm eintreten lässt, um Untersalpetersäure zu salpetriger Säure zu reduciren, wobei sicher sehr leicht die Reduction zu weit gehen und Stickoxyd producirt werden wird. Um nun letzteres zu bestimmen, schlägt Winkler (Industriegase S. 311) Absorption durch Chamäleonlösung, Davis solche durch Wasserstoffsuperoxyd, Lunge selbst solche durch salpetersäurehaltige Schwefelsäure vor; alles selbstredend nach vorgängiger Absorption der Säuren des Schwefels und Stickstoffs. Bei seinen Versuchen glaubte Lunge von dem Wasserstoffsuperoxyd absehen zu sollen, da dies nicht nur ein schwierig im zuverlässigen Zustande zu erhaltendes Reagens ist, sondern auch zu langsam wirkt und sich während der längeren Einwirkung der übrigen Gase leicht zersetzen kann. Das von Lunge selbst vorgeschlagene Verfahren hat sich als unbrauchbar erwiesen. Allerdings absorbirt concentrirte Schwefelsäure, welcher Salpetersäure zugesetzt worden ist, Stickoxyd leicht und vollständig, indem sich Nitrosylschwefelsäure bildet; auch macht sich die Analyse ungemein leicht, da man die Menge der zugesetzten Salpetersäure gar nicht zu kennen braucht, sondern nur die Schwefelsäure vor und nach dem Versuch mit dem Nitrometer untersuchen kann, wobei die Differenz der entwickelten Mengen von Stickoxyd sofort das während der Operation absorbirte anzeigt. Aber leider zeigte sich bei den nothwendigerweise angestellten Gegenversuchen, dass das zur Absorption angewendete Säuregemisch bei längerem Durchleiten von Luft allein allmählich Salpetersäure abgab (1 Kubikcentim. des Säuregemisches entwickelt im Nitrometer frisch 12,4 nach eintägigem Durchleiten von Luft 11,3 nach zweitägigem Durchleiten 9,9 Kubikcentim. Stickoxyd); die grossen Mengen von Stickstoff und Sauerstoff, welche in den Austrittsgasen an ganz wenig Stickoxyd vorhanden sind, mussten also viel zu grosse Fehler veranlassen. Für die Absorption durch Chamäleonlösung giebt Winkler (S. 310) mehrere Methoden an, welche aber zum Theil in dem hier vorliegenden Falle, nämlich Anwesenheit von ganz wenig Stickoxyd mit sehr viel anderen Gasen, unanwendbar sind. Dies gilt z. B. von der Methode, das Gas sehr langsam durch ein bestimmtes Volum Chamäleonlösung bis zur Entfärbung derselben zu saugen und das Volum des durchgesaugten Gases zu bestimmen. Unter solchen Umständen würde, wie die später zu erwähnenden Versuche zeigen werden, das Chamäleon viel zu früh entfärbt werden. Das von Winkler am meisten empfohlene Verfahren ist dies: das zu untersuchende Gasgemenge mit einem grossen Luftüberschusse zu mengen, dadurch alles NO sicher zu Stickstoffsäuren zu oxydiren, das Gemenge durch concentrirte Schwefelsäure zu leiten und die Stickstoffsäuren durch Titriren mit Chamäleon oder durch das Nitrometer zu bestimmen. Das letztere wäre wohl vorzuziehen, da es dann gleichgiltig ist, ob alles NO in NO_2 oder theilweise nur in N_2O_3 übergeht, und da es doch immer angenehm

[1] Vergl. Dingl. Journ. 233 p. 162.

sicherer ist, das Stickoxyd direkt zu messen, als es indirekt
h Chamäleon zu bestimmen. Aber leider muss die ganze Methode
n a priori für vorliegenden Fall verurtheilt werden, da die Luft aus
nen Säuregemengen beim Durchleiten ganz erhebliche Mengen von
stoffsäuren entfernt, selbst wenn die besten Absorptionsvorrich-
en gewählt werden. Am meisten Erfolg gab noch die direkte Ab-
tion des Stickoxyds durch Chamäleonlösung, Zusatz von Eisen-
ollösung von bestimmter Wirkung auf Chamäleonlösung und end-
s Austitriren mit Chamäleon. Wenn man bedenkt, dass es sich
um die Zurückhaltung sehr unbedeutender Mengen NO aus einem
grossen Gasvolum handelt, so wird es von vorn herein gewiss sein,
nur die allerbesten Absorptionsvorrichtungen diesen Zweck erfüllen
len; diese müssen aber zugleich, aus leicht ersichtlichen Gründen,
onstruirt sein, dass Kautschuk- oder Korkverbindungen ganz ver-
len sind. Nach einer Reihe von Versuchen zeigte sich am meisten
ckentsprechend folgender Apparat, welcher auf dem Princip der
tenkofer'schen Röhre beruht, aber bei grosser Länge der
orptionssäule handlicher und für das Ein- und Ausfüllen bequemer
Fig. 32 ist ein Rohr von 8 bis 10 Millim. lichter Weite, in solcher

Fig. 32.



ise gebogen, dass die Entfernung von *a* bis *b* 50 Centim., und von *a*
c 10 Centim. beträgt. Nimmt man das Rohr zu enge, so reissen die
sblasen die ganze Flüssigkeit mit; bei der angegebenen Weite folgen
sich in regelmässigen Intervallen bis *c*, wobei die Flüssigkeitsober-
che sich fortwährend erneuert. Bei grösserer Weite muss man zu
el Flüssigkeit anwenden. Es zeigte sich nun, dass neutrale Chamäleon-
ung in einem solchen Rohre Stickoxyd leicht und gut absorbirte, aber
ter Ausscheidung von Mangandioxyd, welches sich fest an das Glas
legte und ein Zurücktitriren unthunlich machte. Dieser Uebelstand
itt nicht ein, wenn man die Chamäleonlösung mit Schwefelsäure an-
uert: es genügt auf die 30 bis 40 Kubikcentim. Halbnormallösung,
elche das Rohr fasst, 1 Kubikcentim. Schwefelsäure von 1,25 spec. Gew.
zusetzen. Man ermittelt den Wirkungswerth des Chamäleons gegen-
ber einer stark sauren Eisenvitriollösung, wie man sie sonst zur Braun-
einbestimmung und dergl. anwendet, indem man z. B. 30 Kubikcentim.
amäleon mit 50 Kubikcentim. der Eisenlösung versetzt und den Ueber-
huss der letzteren mit Chamäleon bis zur Rosafärbung zurückti-

Wenn man nun wieder 30 Kubikcentim. in das Absorptionsrohr giebt, das zu untersuchende Gasgemenge durchleitet, die Röhre entleert, nachspült, 50 Kubikcentim. Eisenlösung zusetzt und wieder mit Chamäleonlösung austitrirt, so wird man jetzt mehr von der letzteren brauchen, weil ja ein Theil der ersten 30 Kubikcentim. zur Oxydation von NO (NO_2) verwendet worden war; die Differenz der beiden zum Zurücktitriren gebrauchten Chamäleonmengen entspricht dem Stickoxyd.

Um das Verfahren unter sich der Praxis annähernden Umständen zu prüfen, wurde eine Mischung von wenig Stickoxyd mit einer sehr grossen Menge von Kohlensäure dargestellt und 2 Liter des Gemenges aus einem graduirten Gasometer langsam durch das mit 30 Kubikcentim. Halbnormal-Chamäleon beschickte Absorptionsrohr geleitet. Zum Zurücktitriren nach Zusatz von 50 Kubikcentim. Eisenvitriollösung brauchte man vorher 7,6 Kubikcentim., am Schlusse aber 19,8 Kubikcentim. Chamäleon; zerstört waren also 12,2 Kubikcentim. Nun wurden wieder 2 Liter des Gemenges in derselben Weise behandelt, wobei man allerdings nur 19,0 Kubikcentim. Chamäleon zum Zurücktitriren verbrauchte, also nur 11,4 Kubikcentim. zerstört waren. Wenn man aber bedenkt, dass das lufthaltige Wasser des Gasometers während der eintägigen Dauer des Versuches jedenfalls etwas Stickoxyd höher oxydiren musste, so muss man bei dem zweiten Versuche auf ein geringeres Resultat gefasst sein, und ist es in der That wahrscheinlich, dass derselbe, wie er vorliegt, für das Verfahren eine für technische Zwecke hinreichende Genauigkeit nachweist, vermuthlich immer noch eine grössere, als irgend ein anderes bekanntes Verfahren sie besitzt. — Der Gegenversuch um zu ermitteln, ob die saure Chamäleonlösung beim Durchstreichen des Gasstromes sich nicht durch anderweitige Einflüsse verändert, (dass alle Säuren des Schwefels und Stickstoffs schon vorher auf geeignetem Wege absorbirt werden müssen, ist ja selbstredend, aber es bleibt noch die Wirkung des grossen Sauerstoff- und Stickstoffvolums) zeigten, dass diese Fehlerquelle bei dem hier eingeschlagenen Verfahren wohl vernachlässigt und das Verfahren als brauchbar empfohlen werden kann, während dieselbe Fehlerquelle bei dem oben angeführten Vorschlage, das Durchleiten der Gase bis zur völligen Zerstörung des Chamäleons fortzusetzen, keineswegs unerheblich sein würde.

6. Analyse von Salpetersäure mittels des Nitrometers. Die Bestimmung der Stickstoffsäuren nach dem Verfahren von Crum hat sich, seitdem sie durch das von Lunge construirte Nitrometer zu einer sehr einfachen Operation geworden ist, in den Schwefelsäure-, Salpetersäure-, Nitroglycerin-Fabriken und dergl. allgemein eingebürgert, wo es sich um die Analyse von Säuregemischen, Nitrose und dergl. handelt. Das Nitrometer ist in der ihm bisher gegebenen Gestalt, welche es auch in Zukunft als „Nitrometer für Säuren" beibehalten wird, nicht geeignet zur Analyse von Salpeter, weil es höchstens 50 Kubikcentim. Gas fasst. Es lässt sich aber leicht so abändern, dass es zu dem letzteren Zwecke sehr gut tauglich wird.

33.) Das Instrument wird von E. Leybold's Nachfolger in Cöln
Nitrometer für Salpeter" geliefert. Der Einlauftrichter *a*
ler Dreiweghahn *b* sind ganz wie bei dem vorigen Instrumente ein-
ntet, jedoch namentlich der Hahn sehr dickwandig; die dickwandige
l *c* fasst beinahe 100 Kubikcentim. und setzt sich in das Rohr *d e*
dessen Theilung bei *d* mit dem Striche 100 beginnt und bis
Kubikcentim. geht. Auf der anderen Seite trägt das Niveau-Rohr
eine, ebenfalls 100 Kubikcentim fassende Kugel *f*, darüber ein
g h in gleicher Weite wie *d e*, und ebenfalls in Kubikcentim. ge-
. Um die schwere Quecksilbermasse zu tragen, construirte Lunge
eigenen Halter, der sich sehr gut bewährt (Fig. 34). Es ist ein
an einer vertikalen Stange durch einen seitlich aufgeschnittenen

Fig. 33.



Fig. 34.



f stellbar, vorn in einen mit Kork gefütterten Ring auslaufend,
cher so weit ausgeschnitten ist, dass man die Röhren *d e* bez. *g h*
ht ein- oder ausschieben kann. Während des Gebrauches ist der
g vorn durch das bewegliche Stück *k* geschlossen, das mit runden
sprüngen in entsprechenden Nuthen des Ringes läuft und nach unten
die Seitenansicht *k'* zeigt) sich etwas verengert, so dass es nicht
ausfallen kann.

Die Operation ist folgende. Man wiegt so viel Salpeter ab, dass
selbe bei der herrschenden Temperatur und dem mittleren Barometer-
stke über 100, besser 110 bis 120 Kubikcentim. Gas abgeben wird.
Sommer beträgt dies in Zürich bei Natronsalpeter etwa 0,360, bei
alisalpeter etwa 0,440 Grm. Da der Salpeter nur wenige Procent
erunreinigungen zu enthalten pflegt, so wird man ohne Schwierigkeit

Wenn man [illegible] zwischen den Punkten d und das zu unter[illegible] Substanz in einem engen Röhrchen, spült, 50 K[illegible] dass die Substanz ganz auf den lösung [illegible] später das Röhrchen zurück. Nun weil ja [illegible] Wasser in den Becher und wartet einige (NO_2) [illegible] grösstentheils zergangen ist. Bei Kali- titriren [illegible] ein; man braucht es aber nicht ab-

[illegible] Hahn b vorsichtig dreht, so spült das zu [illegible] gelöste Salz rein hindurch. Es ist kaum [illegible] der Hahn b so gestellt gewesen sein muss, [illegible] mit a communicirt. Man spült mit einigen [illegible] lässt sodann etwa 15 Kubikcentim. concen- [illegible] nachlaufen. Die bald beginnende Gasent- [illegible] durch Schütteln beendigt, was sehr gut [illegible] Quecksilber in c steht. Schliesslich ist das Queck- [illegible] gedrängt und steht theilweise in $g\,h$. Man lässt [illegible] Stunde, besser eine Stunde stehen, damit das [illegible] Temperatur des Raumes annimmt und stellt nun die [illegible] zu können. Die Säureschicht auf dem Queck- [illegible] hoch, aber wenn man das Quecksilber in $g\,h$ un- [illegible] stellt, dass auf je 7 Theilstriche der Säure zu [illegible] Quecksilber in $g\,h$ zugegeben wird, so wird man [illegible] genau unter Atmosphärendruck gebracht haben. Um [illegible] giesst man etwas Schwefelsäure in den Becher [illegible] den Hahn b. Jetzt soll nur so viel Säure in das [illegible] dem Ueberdrucke der Säure in a entspricht, die [illegible] durch Capillarität im Hahnrohr festgehalten, wenn [illegible] zu tief stand. Bei vorsichtigem Oeffnen von b sieht [illegible] zu grossen Schnelligkeit des Einlaufens der Säure, [illegible] war, und kann durch sofortiges Schliessen von b den [illegible] Im Uebrigen ist die Handhabung ganz wie bei den [illegible] Säuren. Die Genauigkeit der Methode ist befriedigend [illegible] nicht und dass organische Substanzen, wie sie etwa [illegible] äusserst geringer Menge) hier vorkommen können [illegible] Resultat nicht beeinflussen, wurde schon früher bewiesen [illegible] mithin dieses Instrument zur direkten, äusserst schnellen [illegible] Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter empfehlen [illegible] Schwefelsäure-, sondern auch für Düngerfabriken, ag- [illegible] Stationen und dergl. Die nöthige Reduction der [illegible] Gasvolumina auf 0° und 760 Millim. Druck wird durch [illegible] berechneten Tabellen 1) sehr erleichtert.

[illegible] der Salzsäure auf Schwefelsäuregehalt [illegible] schon vor einer Reihe von Jahren eine Art colo- [illegible] Methode vorgeschlagen, beruhend auf einer Schätzung [illegible]

1) Dingl. Journ. 231 p. 522.

durch Chlorbaryum hervorgerufenen Trübung. Er hat diesen Gegenstand jetzt einer eingehenden Untersuchung unterzogen, deren Resultat jedoch ist, dass er diese Methode nicht zur allgemeinen Einführung in den Fabriken empfehlen kann. Es ist daher auf die Fällung mit Chlorbaryum zurückzukommen, doch muss die Abstumpfung der freien Säure beobachtet werden, ohne welche man erhebliche Mengen von Schwefelsäure in der Salzsäure ganz übersehen und jedenfalls das Resultat viel zu niedrig finden würde. Auch darf man nicht mit Ammoniak abstumpfen, weil das Baryumsulfat in Salmiak mindestens ebenso löslich ist, wie in freier Salzsäure, sondern nur mit reiner (von Schwefelsäure freier) Natronlauge oder kohlensaurem Natron. Chlornatrium übt keine lösende Wirkung auf Baryumsulfat aus.

8. Prüfung der Salpetersäure auf Eisengehalt. Da ein Titriren hier nicht thunlich ist, so versuchte Lunge auf colorimetrischem Wege vermittelst Rhodankalium zu arbeiten. Alle Versuche schlugen jedoch fehl, selbst wenn man die Salpetersäure stark verdünnte oder mit Ammoniak fast ganz neutralisirte, weil die rothe Färbung zu schnell ausbleichte. Man wird also wohl auf die Fällung des Eisens mit Ammoniak, Abfiltriren und Glühen zurückkommen, und da bei den geringen Mengen von Eisenoxydhydrat dies ungemein schnell vor sich geht, wird man es vielleicht auch bei Salzsäure dem Titriren mit Chamäleon vorziehen, das ja wegen der nothwendigen Reduction immerhin etwas umständlich ist. Die anderen volumetrischen Eisenbestimmungen bieten keine grösseren Vortheile dar.

9. Indicatoren für Alkalimetrie. Schon vor längerer Zeit hatte Lunge an Stelle des Lackmus als Indicator für die Alkalimetrie das Dimethylanilinorange (damals bekannt als Orangé III von Porrier) empfohlen. Man kann damit kohlensaure Alkalien in der Kälte ganz scharf austitriren, auch Schwefelalkalien stören die Reaction durchaus nicht, da der Schwefelwasserstoff den Farbstoff ebenso wenig wie die Kohlensäure verändert und unterschwefligsaure Salze wirken nicht ein. Als Probesäure darf man nicht Oxalsäure, sondern nur Mineralsäuren anwenden. Er findet immer noch, dass der genannte Farbstoff (erhältlich von Th. Schuchardt in Görlitz) allen anderen vorzuziehen ist. Die grosse Zeitersparniss, gar nicht von derjenigen an Brennmaterial zu reden, beim Titriren von Rohsoda, calcinirter Soda und in allen anderen Fällen, wo man die Operation bei Lackmus nur durch Kochen beenden kann, wird Jedem, der sich einmal dieses Verfahrens bedient hat, so in die Augen springen, dass er wohl kaum zu Lackmus zurückgreifen wird. Der etwas hohe Preis des Methylorange ist kein Hinderniss, da wenige Gramm davon für Jahre ausreichen und es dadurch viel billiger als Lackmus zu stehen kommt. Man kann dabei auch ohne die mindeste Unbequemlichkeit die Normalnatronlauge durch eine, so viel sicherer herzustellende und im Gebrauch angenehmere, Lösung von kohlensaurem Natron ersetzen. Man darf übrigens mit Methylorange nur in der Kälte arbeiten, was beim Ge-

den Punkt treffen, wo das entwickelte Gas zwis[illegible] [illegible]ngen Lösung m
e abzulesen ist. Man wiegt die Substanz i[illegible] [illegible]
leert dasselbe in den Becher a aus, so dass d[illegible] [illegible]eben kohle[illegible]
Boden des Bechers kommt und wiegt später [illegible] [illegible]rfür sind bis jet
spritzt man etwa 1 Kubikcentim. Wasser in [illegible] [illegible]tens die Fällung m
Augenblicke, bis der Salpeter grösstenth[illegible] [illegible] Filtrats oder ab
salpeter tritt dies nur unvollständig ein: [illegible] [illegible]ats; zweitens die A[illegible]
zuwarten, denn wenn man den Hahn [illegible] [illegible]ure. Letztere Metho
darüber stehende Wasser das ungelöst[illegible] [illegible]m manchen vorgezog[illegible]
nöthig zu sagen, dass vorher der Ha[illegible] [illegible] Resultate ergiebt, we
dass keine seiner Bohrungen mit a [illegible] [illegible]hlensäure abhält, wor[illegible]
Tropfen Wasser nach und lässt [illegible] [illegible] geachtet wird. Es
trirte reine Schwefelsäure nach[illegible] [illegible]eagenz empfohlen word[illegible]
wickelung wird wie gewöhnlich [illegible] [illegible] sich zu titriren, indem
geht, so lange noch Quecksilb[illegible] [illegible]miers als freie Alkalien für
silber nach f hinüber gedrängt [illegible] soll man gleiche Molek[illegible]
mindestens eine halbe Stun[illegible] [illegible]säureanhydrid längere Z
Instrument die Temperatur [illegible]maliger Behandlung mit kalt
Röhren ein, um ablesen zu [illegible] [illegible]ichter lösliche braune Ph[illegible]
silber in d e ist ziemlich h[illegible] [illegible] grüne Substanz. Beide sol
so viel höher als in ed [illegible] [illegible]och etwas besser; man wen[illegible]
letzterem 1 Theilstrich [illegible] [illegible] Bei der Darstellung in Lunge
das Gas so gut wie gen[illegible] [illegible] Görlitz wird diese für den Han
ganz sicher zu gehen. [illegible] Rückflusskühler erhitzt, das P
und öffnet vorsichtig [illegible] ausgezogen, bis alle freien Säu[illegible]
Rohr einfliessen, al[illegible] [illegible] Wasser ausgekocht. Eine Tr
übrige Säure wird [illegible] gelang nicht und scheint a[illegible]
nicht das Rohr f a [illegible] [illegible] die ganze Flüssigkeit zur Troc[illegible]
man schon an de[illegible] [illegible] Alkohol aufgelöst. Die dunkelgr[illegible]
letzteres der F[illegible] [illegible] angewendet, und zeigte sich ebe[illegible]
Versuch rette[illegible] [illegible]ardt dargestelltes rein brau[illegible]
Nitrometer f[illegible] [illegible] sich das Phenacetolin in Ae
Chloride st[illegible] [illegible] nach seiner Annahme zweibasis[illegible]
(und auch [illegible] [illegible] Alkalien und Erdalkalien geht
ebenfalls [illegible] [illegible] Verbindung ein. Dies erklärt er [illegible]
Lunge [illegible] [illegible] eine Hydroxylgruppe des Phen[illegible]
und da[illegible] [illegible]en kann, und eine stärker sa[illegible]
nicht [illegible] Wenn man zu einem Gemisch z[illegible]
kultur [illegible] Baryt einige Tropfen einer alkol
fund[illegible] [illegible] allmählich verdünnte Säure zufü
von [illegible] [illegible] immer intensiver roth, blasst aber [illegible]
[illegible] An dem Punkte, wo alles Aetzbaryt v
L[illegible] [illegible] am besten Salz- oder Salpetersäure) d
m[illegible] [illegible] beginnt, vermehren 1—2 Tropfen [illegible]

[illegible] 1881 p. 357.

Säure die Intensität der Farbe nicht mehr, veranlassen vielmehr ihr momentanes gänzliches Verschwinden, doch tritt nach wenigen Secunden die rothe Färbung wieder ein, da gegen Ende der Reaction der Indicator vorübergehend auch das rothe Salz bildet, welches aber durch noch vorhandenen Aetzbaryt wieder zersetzt wird. Zuletzt ist nur noch so viel von letzterem vorhanden, um das rothe saure Salz des Phenacetolins zu bilden, dessen geringe Menge durch wenige Tropfen verdünnter Säure zersetzt wird. Das dadurch veranlasste momentane Verschwinden der Farbe hält an, bis sich das zersetzte Salz neu gebildet hat, immerhin lange genug, um eine genaue Beobachtung zuzulassen. Wenn die Reaction sich ihrem Ende nähert, so setzt sich das suspendirte kohlensaure Alkalisalz lebhaft roth gefärbt rasch und vollständig zu Boden und erscheint von einer farblosen Lösung bedeckt, während vorher die gesammte Flüssigkeit röthlich gefärbt erschien.

Um nach dieser Methode gebrannten Kalk schnell zu untersuchen, wiegt man 100—150 Grm. ab, löscht vollständig, bringt den Brei in einen Halbliterkolben, füllt zur Marke auf, pipettirt unter Umschütteln 100 Kubikcentim. heraus, lässt dies in einen Literkolben fliessen, füllt auf und nimmt von dem gut gemischten Inhalt jedesmal 25 Kubikcentim. zur Untersuchung. Man lässt diese Menge in eine Porzellanschale laufen, setzt einige Körnchen gefällten kohlensauren Kalks zu, dann etwas von dem Indicator und titrirt unter stetem Umrühren mit Normalsalzsäure; jeder Kubikcentimeter der letzteren entspricht 0,028 Grm. CaO. Wenn man auch den kohlensauren Kalk mit bestimmen will, so zersetzt man ihn warm mit überschüssiger Säure und titrirt diese mit Alkali zurück. Ist Magnesia zugegen, so ist die Reaction ebenfalls mit Sicherheit zu beobachten; nur hält die Abblassung etwas kürzere Zeit vor. Will man in rohem Aetznatron oder Aetzkali den Gehalt an reinem Aetzkali neben kohlensaurem Salz bestimmen, so muss man eine Lösung der Produkte in der Siedehitze mit soviel Chlorbaryum behandeln, dass alles kohlensaure Alkali in kohlensaures Erdalkali verwandelt wird. Durch Subtraction des so erhaltenen von dem durch Titriren auf Gesammtkali erhaltenen Werthe erhält man das kohlensaure Alkali. Die von Degener angeführten Beleganalysen geben keineswegs wissenschaftlich scharf zu nennende Resultate, beweisen aber immerhin, dass diese Methode zur Untersuchung von gebranntem Kalk auf Aetzkalk für technische Zwecke mindestens ebenso brauchbar ist, als die von Seyferth modificirte Scheibler'sche Methode (Umwandlung des Aetzkalks in Zuckerkalk), welche letztere den Nachtheil hat, 12stündige Digestion zu erfordern. Wenn man also eine schnelle technische Methode für diesen Zweck sucht, so dürfte Degener's Phenacetolin zu empfehlen sein. Lunge hat in dieser Richtung Versuche gemacht, welche Degener's Angaben für Aetzkalk bestätigen. Die Beobachtung des Farbenwechsels ist nicht so umständlich, wie es scheinen könnte. Man setzt die Probesäure zu, so lange die an der Einfallstelle gelb werdende Flüssigkeit sofort wieder roth wird; wenn das Rothwerden einige Secunden auf sich warten lässt,

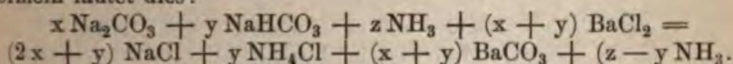
bra... Bleibt die Flüssig-
ga... wenn sie wieder roth
... ist für Aetzkalk sehr

sa...
ha... ...ltate von Degener's
Ch... Aetznatron in kaustischer
Ti... die verschiedenen Roth-
tr... ...n man das Chlorbaryum
i... ...von käuflicher kaustischer
w... $NaHO$ und Na_2CO_3 oder
n... fand er, dass das Phenace-
... ...kali, sondern durch eine neue
... ...gebrauchen lässt. Zu der al-
... ...des Indicators gesetzt: sie soll
... werden, mehr Färbung ist vom
... nicht nehmen. Wenn man nun
... die Farbe, sobald als alles
... rosa um: jetzt muss man ab-
... das Roth ganz stark und be-
... an der Einlaufstelle eintretende
... so lange die Flüssigkeit beim
... wieder fast farblos wird; wenn sie
... ...es NaOH gesättigt und nur Na_2CO_3
... zu, wobei die Farbe erst stark roth
... ...rd: im Augenblicke, wo auch alles
... das Roth oder Gelbroth ganz plötz-
... ...llen Stich ins Rothe über. Letztere
... ...ser Indicator beinahe ebenso gut wie
... Kälte benutzen liesse; er bietet also
... dar. Man erfährt somit durch die
... ...benden Rothfärbung die Menge des
... ...rung der Rothfärbung die Menge des

... doppelt kohlensauren neben
... ...alien kann man wiederum die Chlor-
... man in einer Probe die Kohlensäure,
... bestimmt. Diese Methode hat jedoch
... sich, dass nur bei sehr vorsichtigem
... ...luss der Laboratoriumskohlensäure ver-
... ...dings ist von Warder[1]) das Phe-
... ...pfohlen worden, da es mit Bicarbonaten
... ...gründete Methode ist eine sehr indirekte
... ...werth. Wenn man dagegen zu einer dop-
... ...nden Lösung eine genügende aber be-

... Nach...

kannte Menge Ammoniak setzt, so wird alles Bicarbonat in Monocarbonat verwandelt und ein gewisser Ueberschuss von freiem Ammoniak zurückbleiben. Wenn man nun einen beliebigen Ueberschuss von Chlorbaryum zufügt, so setzt sich alles kohlensaure Natron und kohlensaure Ammoniak mit diesem in kohlensauren Baryt und Chlorammonium bez. Chlornatrium um; es verschwindet also die dem kohlensauren Ammoniak zukommende Alkalinität, und es verbleibt nur noch die dem Ueberschuss von freiem Ammoniak zukommende. Titrirt man dieses, und zieht die gefundene Menge von der anfangs zugesetzten ab, so entspricht die Differenz der ursprünglich vorhanden gewesenen Menge Bicarbonat. In Formeln lautet dies:



$$x\,Na_2CO_3 + y\,NaHCO_3 + z\,NH_3 + (x + y)\,BaCl_2 =$$
$$(2x + y)\,NaCl + y\,NH_4Cl + (x + y)\,BaCO_3 + (z - y\,NH_3.$$

Es genügt also, z. B. für Bestimmung von beim Carbonisiren von Sodarohlauge gebildetem Bicarbonat, ein bestimmtes Volum der Lauge in einer Flasche mit Marke mit einem gewissen Volum Halbnormal-Ammoniak (oder schwächerem; stärkeres ist nicht haltbar genug) und dann mit Ueberschuss von Chlorbaryum zu versetzen, die Flasche bis zur Marke aufzufüllen, am bestem mit heissem Wasser, nach dem Absetzen die Hälfte der Flüssigkeit herauszupipettiren oder durch ein trockenes Filter abzugiessen, mit Normalsäure auszutitriren, die gefundene Menge verdoppelt von der ursprünglichen Menge NH_3 abzuziehen und den Rest auf $NaHCO_3$ bez. auf CO_2 umzurechnen. Wenn man diese Methode zur Analyse von Bicarbonat anwenden will, so löst man eine genügende Menge desselben in kaltem Wasser, pipettirt ein gewisses Volum für die Bestimmung der Bicarbonatkohlensäure und ein anderes zur Bestimmung des Alkalis heraus. — Folgende Beispiele mögen das Verfahren erläutern. 20 Grm. käufliches doppelt kohlensaures Natron wurden zu einem Liter aufgelöst und für jede Probe 50 Kubikcentim. herauspipettirt. Bei alkalimetrischer Bestimmung erforderten drei Proben jedesmal genau 12,1 Kubikcentim. Normalsalzsäure, entsprechend 0,3751 Grm. Na_2O. Ferner wurden je 50 Kubikcentim. versetzt mit 50 Kubikcentim. eines Ammoniaks, von dem je 50 Kubikcentim. = 24,3 Normalsalzsäure waren, dann mit Ueberschuss von Chlorbaryum, davon die Hälfte mit Normalsalzsäure austitrirt, und erforderten im Mittel 6,25 Kubikcentim. Dies muss verdoppelt werden = 12,5, und giebt, abgezogen von den 24,3 Kubikcentim. Normalflüssigkeit, denen das zuerst zugesetzte Ammoniak gleichwerthig war, 11,8 Kubikcentim., welche mit 22 multiplicirt, die Bicarbonatkohlensäure = 0,2596 Grm. ergeben. Da nun die zuerst gefundenen 12,1 Kubikcentim. $\times$ 22 = 0,2662 Grm. sind, so beträgt der Gesammtgehalt an CO_2: 0,5258 Grm. Es waren also vorhanden an $NaHCO_3$: 11,8 $\times$ 84 = 0,9912 Grm., an Na_2CO_3 0,3 $\times$ 53 = 0,0159 Grm. Wenn es nur auf das Verhältniss zwischen Mono- und Bicarbonat ankommt, so kann man dieses direkt aus den Zahlen 12,1 und 11,8 berechnen. Die Gesammtkohlensäure muss = 12,1 + 11,8 sein, also = 23,9, während die Bicarbonat-Kohlensäure = 11,8 ist.

12. Bestimmung des Gesammtschwefels in Sodarohlaugen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass die beste Methode für obigen Zweck die Oxydation sämmtlicher Schwefelverbindungen zu Schwefelsäure und Fällung der letzteren mit Chlorbaryum ist. (Vgl. Jahresber. 1880 S. 216.) Am besten geschieht die Oxydation entweder durch Bromwasser oder durch concentrirte Chlorkalklösung. In beiden Fällen setzt man so viel zu, dass beim Ansäuern sofort Brom bez. Chlor ausgeschieden wird. Bei Brom genügt auf 10 Kubikcentim. Rohlauge etwa 5 Kubikcentim. gutes Bromwasser, kalt zugesetzt, worauf man ansäuert und mit $BaCl_2$ ausfällt. Lunge zeigt, dass Bromwasser und Chlorkalklösung gleich gut anwendbar sind; die Resultate stimmen völlig genügend untereinander und es ist auch die eine Methode ganz so bequem als die andere. Man wird in diesem Falle die Wahl freistellen können; das Resultat bleibt stets dasselbe.

13. Bestimmung von Ferrocyankalium in Soda- und Potasch-Rohlaugen. Bekanntlich ist diesem Gegenstande erst in den letzten Jahren grössere Aufmerksamkeit gewidmet worden. (Vgl. Jahresbericht 1876 S. 342; 1880 S. 282, 285.) Jedenfalls sollte diese Bestimmung jetzt in keiner guten Soda- oder Potaschen-Fabrik vernachlässigt werden. In den englischen Fabriken wird zu diesem Zwecke die Methode von Hurter (Jahresbericht 1879 S. 319) angewendet. Lunge selbst (Jahresbericht 1879 S. 320) hat als Controlmethode für bestimmte Zwecke empfohlen, das Schwefeleisen durch Carbonisiren zu entfernen, das Filtrat einzudampfen und zu glühen und im Rückstand das Eisen zu bestimmen. Endlich wurde in der Commission als die in Deutschland übliche Methode angeführt: Fällen als Berlinerblau und Titriren desselben mit Chamäleon (nach de Haen). Bei der Prüfung dieser drei Methoden erwies sich die von Lunge vorgeschlagene Methode als wenig brauchbar, weil die Zerstörung alles Ferrocyannatriums durch Glühen des eingetrockneten Salzrückstandes gar zu schwierig und langwierig, ja in der Platinschale über dem Bunsenbrenner kaum auszuführen war. Es schien um so weniger nöthig diese Methode weiter zu verfolgen, als sie viel zu umständlich für die gewöhnliche Arbeit ist und von vorn herein nur zu einer Controle der anderen Methoden bestimmt war, welche eben jetzt ein für alle Mal durch die folgende Untersuchung gegeben wird. Die Chamäleon-Methode wurde folgendermaassen ausgeführt. Zu der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Lauge wurde ein Ueberschuss von Eisenchlorid gesetzt und gut umgerührt, wobei das Berlinerblau sich gut in Flocken zusammenballt und absetzt. Man filtrirt und wäscht sorgfältig aus, bis im Waschwasser kein Chlor mehr nachzuweisen ist. Dann übergiesst man den Niederschlag auf dem Filter mit Natronlauge, bis alles Berlinerblau in Eisenoxyd und Ferrocyannatrium umgesetzt ist und wäscht wiederum sehr sorgfältig bis zum Verschwinden aller alkalischen Reaction aus. Filtrat und Waschwässer werden gesammelt, angesäuert und mit Zehntelnormal-Chamäleon austitrirt, bis die Flüssig-

keit einen deutlich gelbrothen Stich angenommen hat. Wenn man gut ansäuert und das Chamäleon langsam zusetzt, so ist die Reaction sehr scharf und deutlich, bis auf einen Tropfen genau zu erkennen und von keiner Nebenfarbe beeinflusst; bei raschem Titriren dagegen (auch in zu concentrirten Lösungen) wird die Lösung leicht grün und die Resultate fallen dann nicht genau aus. Für die meisten Controlversuche wurde übrigens, weil bei reinem Blutlaugensalz ganz unnöthig, die Fällung als Berlinerblau unterlassen und direkt mit Chamäleon titrirt. Die Kupfervitriolmethode wurde (auf Vorschlag von Schäppi) etwas abweichend von Hurter's Vorschrift ausgeführt, weil bei einer grösseren Anzahl von Vorversuchen die Zerstörung des Ueberschusses von Chlor nach der Oxydation sich sehr lästig zeigte, ungenauere Resultate ergab und sogar hin und wieder zu groben Fehlern führte. Man wendet also lieber gar keinen Ueberschuss von Chlorkalk an, sondern lässt aus einer Bürette verdünnte Chlorkalklösung (5 bis 10 Grm. im Liter) in die angesäuerte Lauge einfliessen, bis ein Tropfen der Lösung einen Tropfen Eisenchlorid nicht mehr bläut, also alles Cyan als Ferridcyanalkali vorhanden ist. Sollte man fürchten, durch das Tröpfeln zu viel Flüssigkeit verbraucht zu haben, so betrachtet man den ersten Versuch nur als eine Annäherung und macht einen zweiten, welcher in einer Minute und mit Verlust von wenigen Tropfen anzustellen ist. Die Menge der verbrauchten Chlorkalklösung ist gleichgiltig. Man lässt nun eine Lösung von 12,47 Grm. Kupfervitriol im Liter aus einer Bürette einfliessen, bis ein Tropfen des Gemisches mit einem Tropfen reiner Eisenvitriollösung weder blau, noch grau, sondern roth wird. Dies kommt daher, dass das zuerst entstandene Ferridcyankupfer, wenn kein Ferrocyanalkali mehr vorhanden ist, welches auf den Eisenvitriol wirken kann, durch diesen letzteren zu rothem Ferrocyankupfer reducirt wird. Man muss dabei die erste merkliche Röthung als Endreaction betrachten; bei weiterem Zusatz von Kupfersulfat wird die Röthung noch deutlicher, geht aber nach sehr kurzer Zeit in Grau zurück. Wenn man zweifelt, dass in der Lauge genügend Eisen zur Bildung von Ferrocyankalium vorhanden sei (was kaum eintreten wird), so kann man vor dem Zusatz der Chlorkalklösung einige Tropfen Eisenvitriollösung zusetzen. Es ist zu beachten, dass das Eisenchlorid, namentlich in verdünnterer Lösung, bei längerem Stehen leicht chlorürhaltig wird und deshalb vor dem Gebrauche mit einem Tropfen frisch bereiteter Ferridcyankaliumlösung geprüft werden muss. Jeder Versuch mit der Berlinerblaumethode dauert (wegen des doppelten gründlichen Auswaschens) 3 bis 4 Stunden, mit der Kupfermethode höchstens eine halbe Stunde.

Die Chamäleonmethode erwies sich bei allen Concentrationen hinreichend genau; aber auch die Kupfermethode, wenigstens in der angegebenen Modification, ist hinlänglich genau; die etwas stärkeren Abweichungen bei höheren Concentrationen haben wenig zu sagen, da so viel Cyanverbindungen in Soda- oder Potaschlaugen nie vorkommen, und gerade bei so starken Lösungen die Chamäleonmethode in der in

der Praxis allein brauchbaren Gestalt, nämlich nach Fällung als Berlinerblau, noch weniger genau wäre, weil das Auswaschen schon zu viel Schwierigkeit macht. Keinesfalls sind die Abweichungen zwischen beiden Methoden so gross, um bei Fabrikanalysen störend zu sein, und noch besser stimmen die Resultate je einer Methode unter einander. Da mithin die Chamäleonmethode vor der Kupfermethode keinen Vorzug, wohl aber den Nachtheil eines 6—8 mal grösseren Zeitverlustes besitzt, so ist unbedingt für den gewöhnlichen Gebrauch die Hurter'sche Kupfervitriolmethode, mit der oben beschriebenen Modification[1]), zu empfehlen, wobei es ja nicht ausgeschlossen bleibt, dass man in zweifelhaften oder besonders wichtigen Fällen die Chamäleonmethode daneben gebraucht.

14. Titriren von calcinirter Soda mit oder ohne Filtriren. Calcinirte Soda wurde in Wasser gelöst und wurden davon 4 Proben nach dem Umschütteln noch trüb, 4 dagegen nach dem Filtriren titrirt. Das Resultat war, dass bei den unfiltrirten Proben 0,05 Kubikcentim. mehr Normalsäure gebraucht wurden, was einem Mehrgehalt an 0,25 Proc. Na_2CO_3 entsprechen würde. Der Unterschied ist sehr unbedeutend; richtiger ist natürlich das Resultat der filtrirten Proben, und Lunge empfiehlt in allen Fällen Soda so zu titriren, dass man eine grössere Menge derselben, am besten gerade 53 Grm., zu einem Liter auflöst, die Lösung absetzen lässt, für jede Titrirung 50 Kubikcentim. der klaren Lösung herausnimmt und kalt mit Methylorange titrirt; die verbrauchte Zahl von Kubikcentimetern der Normalsäure, multiplicirt mit 2, giebt direkt die Procentigkeit von Na_2CO_3 (oder NaO, CO_2) an.

15. Bestimmung des löslichen Natrons an Sodarückstand. In Lunge's Soda-Industrie (II, S. 421) wird empfohlen die durch Schütteln von Sodarückstand mit viel lauem Wasser gewonnene Lösung mit Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat, um die Kalksalze zu zersetzen, zur Trockne zu verdampfen, bis zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze zu erhitzen, aufzulösen, zu filtriren und zu titriren. In der Commissionssitzung war eingeworfen worden, dass dieses Verfahren unnöthig umständlich sei, und dass einfaches Titriren der ersten Lösung genüge. Bezügliche Versuche zeigten aber, dass direktes Titriren der Lösung mit Säure im Kochen und Rücktitriren ganz unbrauchbare, viel zu hohe und untereinander sehr abweichende Resultate giebt. Die Abweichungen stammen daher, dass die

1) Schäppi, der inzwischen in die Praxis übergegangen ist und sehr viele Ferrocyan-Bestimmungen mit Rohsoda- und rohen Laugen anstellte, hat dabei gefunden, dass die oben angewendete Modifikation sich für solche rohe Laugen nicht bewährt. Die Oxydation der Schwefelverbindungen durch Zusatz von verdünnter Chlorkalklösung aus der Bürette dauert oft zu lange, verursacht viel Verlust durch Tüpfeln und es kann auch Grünwerden durch Zersetzung von Ferrocyanwasserstoffsäure eintreten. Er ist daher auf die ursprüngliche Hurter'sche Methode zurückgekommen. Lunge will diesen Gegenstand von neuem prüfen, z. B. mit Bromwasser statt mit Chlorkalk.

Salzsäure beim Kochen die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze mehr oder weniger zersetzt. Kaltes Titriren mit Lackmuspapier (wobei nur Carbonate und Sulfide zersetzt werden) giebt ganz constante Resultate, aber diese sind keineswegs ein Ausdruck für das in Lösung befindliche Natron, da eine Menge Schwefelcalcium in Lösung ist, wie schon der reichlich mit Ammoniumcarbonat entstehende Niederschlag zeigt. Es ist also die Methode mit Ammoniumcarbonat die einzige für diesen Zweck brauchbare und muss trotz ihrer grösseren Umständlichkeit beibehalten werden.

16. Die Bestimmung von unlöslichem Natron wird in Sodafabriken nicht oft ausgeführt, kann aber wünschenswerth werden für den Gesammtgehalt an Natron im Sodarückstand, und für das im Kalkschlamm vom Causticiren Bleibende. Namentlich für letzteren Zweck sind verschiedene Methoden vorgeschlagen, welche einer sehr eingehenden Prüfung unterworfen wurden; das Resultat, weil meist negativ, ist kurz zusammenzufassen. Jurisch suspendirt den Rückstand in Wasser, sättigt mit Kohlensäure, erhitzt dann zum Sieden und leitet noch einmal 10 Minuten lang im Kochen Kohlensäure ein. Dabei soll aller Kalk gefällt und alle Soda gelöst werden, man filtrirt heiss und titrirt mit Normalsäure. Diese Methode ist nur für Kalkschlamm bestimmt; sie wurde oftmals, und unter möglichst gleichbleibenden Versuchsbedingungen ausgeführt, aber die Resultate wichen sehr stark von einander ab und liessen die Methode als wenig brauchbar erscheinen. — Lunge (Soda-Industrie S. 422) hat ein Verfahren angegeben, das mit kleinen Modificationen auch für Kalkrückstand anwendbar sein sollte. Man schliesst durch Erhitzen mit nicht ganz concentrirter Schwefelsäure auf, fällt die Schwefelsäure durch Barytlösung, verdünnt auf 200 Kubikcentim., filtrirt davon 10 Kubikcentim. ab, fällt im Filtrat den Baryt durch Einleiten von Kohlensäure, kocht, filtrirt und titrirt im Filtrat die Soda. Schäppi stellte mit dieser Methode eine grosse Reihe von Versuchen an, konnte aber nur so wenig übereinstimmende Resultate erhalten, dass er diese seltene Uebereinstimmung dem Zufall zuschreiben zu müssen glaubt. Auch nach langem Kochen des Kalkschlamms mit Schwefelsäure entwickelte sich noch langsam Kohlensäure; der gebildete Gyps scheint den Gay-Lussit zu umhüllen und vor der Zersetzung zu schützen. Wenn man einen sehr grossen Ueberschuss von Schwefelsäure anwendet und lange oder hoch genug erhitzt, kann man gewiss zum Ziele kommen, und für Sodarückstand kann man daher dieses Verfahren immer noch für das beste halten, um so mehr, als es sich hier um Aufschliessung von Silicaten und dergl. handelt. Für Kalkschlamm dagegen wäre das folgende Verfahren vorzuziehen. Man löst in Salzsäure, übersättigt mit Ammoniak, filtrirt Thonerde und Eisenoxyd ab, fällt den Kalk als Oxalat, verdünnt auf 500 Kubikcentim., lässt 24 Stunden stehen, giesst 250 Kubikcentim. durch ein trockenes Filter, dampft ein, glüht, versetzt mit ein wenig Schwefelsäure, raucht den Ueberschuss ab, glüht wieder und wägt. Wenn, wie im vorliegenden Falle, und wie

sonst sehr häufig, Magnesia gar nicht oder nur spurenweise vorhanden ist, so stellt der Rückstand sofort alles Natrium als Na_2SO_4 vor. Ist aber Magnesia zugegen, so löst man den Rückstand nach dem Wägen auf, bestimmt die Magnesia als Ammoniumphosphat und zieht ihre Menge von derjenigen des Natrons ab. Diese Methode ist zwar ziemlich langwierig, ist aber die einzige, welche constante Resultate ergiebt und da man überhaupt solche Bestimmungen nur selten ausführt, doch empfehlenswerth.

17. Braunsteinanalyse. Von den verschiedenen Methoden für diesen Zweck werden nur zwei in ausgedehntem Maasse in den Fabriken angewendet, nämlich diejenige von Fresenius und Will, und die Eisenmethode; die Bunsen'sche Methode wird weniger angewendet, da man nur sehr wenig Substanz anwenden kann und leicht Fehler durch Zersetzung der Jodwasserstoffsäure in der Vorlage eintreten. Fresenius selbst (nach briefl. Mitth.) bedient sich nicht mehr der ursprünglichen Methode (Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen mit Oxalsäure), sondern fängt die Kohlensäure in gewogenen Natronkalkröhren auf. Der Oxalsäuremethode ist der Vorwurf gemacht worden, dass sie ungenaue Resultate ergebe, wenn der Braunstein magnetisches Eisenoxyd (Fe_3O_4) enthält, welches bei der Anwendung des Braunsteins, und auch bei allen übrigen Analysirmethoden, in Sesquioxyd übergeht, bei der Oxalsäuremethode dagegen unberücksichtigt bleibe. Dieser Vorwurf ist allerdings als unbegründet nachgewiesen worden (vgl. Soda-Industrie II, S. 731), aber die Vorzüge der Eisenmethode stellten sich als so gross heraus, dass seit dem Jahre 1869 der Verein englischer Soda-Fabrikanten dieselbe als allein maassgebend anerkannt hat, und auch ausserhalb Englands diese Methode sich sehr weit verbreitet hat. Namentlich in der Modification, welche von Lunge (Soda-Industrie II, S. 734) beschrieben wurde, ist die Methode bequem. Man bedient sich hierbei einer sehr stark sauren Eisenvitriollösung, deren Titer während des Versuches selbst gegen Chamäleon festgestellt wird, zur Reduction des Braunsteins. Die Commission erklärte sich mit der Einführung der Eisenmethode als maassgebende einverstanden, sprach aber den Wunsch aus, sich mit Fresenius darüber zu verständigen, ob diese Methode nicht auch für die Verkäufer von deutschem Braunstein eingeführt werden könnte. Die letzteren können es freilich nicht beanspruchen, hierin eine maassgebende Stimme zu haben, seitdem ihr Produkt so sehr gegenüber dem spanischen zurückgetreten ist. Fresenius hat (2. Juni 1881) nun folgende Mittheilungen gemacht: Es sei ihm die Eisenmethode lange nicht so genau bekannt, wie die beiden allein von ihm für gültige Analysen angewendeten, nämlich die Zersetzung mit oxalsaurem Natron und Schwefelsäure mit Auffangung der Kohlensäure in gewogenen Natronkalkröhren und die Bunsen'sche Methode. Er habe zwei Herren mit der Prüfung der Pattinson'schen Methode (darunter versteht Fresenius die von Levol und Poggiale vorgeschlagene, von Pattinson modi-

ficirte Eisenmethode) betraut und diese hätten folgende Erfahrungen gemacht: 1. Der Eisendraht ist nicht stets von gleichem Eisengehalt, was auf das Resultat von merklichem Einfluss sein kann. 2. Der Braunstein schliesst sich oft erst nach längerer Einwirkung ganz vollständig auf. 3. Wenn zwei verschiedene Analytiker den Titre der Chamäleonlösung stellen, werden sie nur selten ganz übereinstimmende Resultate erhalten. 4. Die Titrirung des Restes des schwefelsauren Eisenoxyduls in der viel schwefelsaures Manganoxydul enthaltenden Flüssigkeit vollzieht sich nicht so glatt, als in einer kein oder wenig Mangan enthaltenden Lösung, wie man dies an der häufig eintretenden Braunfärbung der Lösung gegen Ende des Titrirens bemerken kann. 5. Bei der von Lunge selbst (Soda-Industrie II., S. 735) empfohlenen Art der Ausführung — Verwendung einer sauren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul — fällt die Bemerkung 1 weg; die anderen behalten ihre Geltung.

Dass die Bemerkung 1 ganz fortfällt, wenn man nicht nach der in Fresenius' quantitativer Analyse (II. S. 387) ganz kurz beschriebenen älteren Eisenmethode, sondern nach der von Lunge vorgeschlagenen Methode arbeitet, wird in jenem Schreiben selbst anerkannt. Bemerkung 2 ist richtig, aber doch von wenig Gewicht. Es kommt nicht viel darauf an, ob die Aufschliessung $^1/_4$ oder $^1/_2$ Stunde dauert; das Resultat der Analyse wird dadurch nicht im Mindesten beeinflusst, da ohnehin keine Luft in den Apparat eintreten darf. Dazu tritt derselbe Umstand, d. i. die schwierige Aufschliessung mancher Braunsteine, bei der Oxalsäuremethode ein, wo er aber nicht gleichgiltig ist, weil in Folge der längeren und stärkeren Erwärmung möglicherweise Wasserdampf unabsorbirt entweichen kann. Soweit also diese Bemerkung giltig ist, kehrt sie ihre Spitze gerade gegen die Oxalsäuremethode. Wenn man Bemerkung 3 als giltig anerkennen sollte, so müssten sämmtliche mit Chamäleon ausgeführte Bestimmungen, deren Zahl doch täglich gewiss viele Tausende beträgt, als ungenau zu verwerfen sein (S. 279). Es würde dies eine wirkliche Revolution in vielen Zweigen der metallurgischen und anderweitigen technischen Analyse hervorrufen. Uebrigens wird gerade dieser Einwurf durch die unten zu beschreibenden Versuche gründlichst widerlegt. Auch bei dem Einwurf No. 4 ist übersehen, dass täglich Hunderte von Bestimmungen gemacht werden, welche sie widerlegen, nämlich die Titrirungen von Weldon-Schlamm, um ganz abzusehen von so vielen anderen Fällen. Es ist jenen Assistenten eben passirt, was bei Anfängern im Weldon-Process häufig eintritt, dass sie mit nicht genug verdünnten, zu wenig sauren und zu warmen Flüssigkeiten gearbeitet haben. Alsdann stellt sich allerdings eine Bräunung der Flüssigkeit gegen Ende des Titrirens ein, welche aber zuletzt wieder verschwindet und dem klaren Rosa des Chamäleons Platz macht. Das Endresultat ist ebenso genau, wie wenn keine Bräunung eingetreten war, die man übrigens durch Verdünnung, Säurezusatz und Abkühlen vor Zusatz des Chamäleons leicht vermeiden kann, was immerhin wünschenswerth ist. Es ist hierbei darauf aufmerk-

sam zu machen, dass nach Zimmermann (S. 6) die Anwesenheit von Manganosulfat bei der Chamäleontitrirung nicht nur nichts schadet, sondern sogar den schädlichen Einfluss selbst grosser Mengen von etwa vorhandener Salzsäure völlig aufhebt. Hierdurch wird beiläufig auch der Vorwurf Post's (Jahresber. 1880 S. 317) vollständig widerlegt, dass bei der Titrirung von Weldon-Schlamm nach der von Lunge beschriebenen Methode das in grosser Menge vorhandene Chlorcalcium störend einwirkt — ein Vorwurf, den er schon früher durch die völlige Uebereinstimmung seiner Resultate mit denen der von Weldon selbst angewendeten Bichromat-Methode und der Bunsen'schen Methode als unbegründet nachgewiesen hat und der jetzt wohl als endgiltig zu den Todten gelegt betrachtet werden darf (vgl. S. 279). Hiermit scheinen sämmtliche Einwürfe der Assistenten von Fresenius gegen das Eisenverfahren widerlegt. Zur Ausführung der von Fresenius vorgeschlagenen Titrirung von Braunstein mit verschiedenen, ganz unabhängig von einander titrirten Lösungen wurde ein schwer aufschliessbarer spanischer Braunstein gewählt, von dem ein grösseres Muster sehr sorgfältig durchgemischt wurde.

Das Mittel sämmtlicher 14 Versuche war genau 74,50 und die grösste Abweichung von demselben betrug 0,20 Proc.; diese kam aber nur einmal vor, während in 9 Versuchen die Abweichung unter 0,10 Proc. blieb. Demnach wird man die Eisenmethode als eine der besten, sichersten und am meisten Uebereinstimmung garantirenden der analytischen Chemie anerkennen müssen. Dass Fresenius an seine eigene Methode keine höheren Ansprüche stellt, geht daraus hervor, dass er Abweichungen von 0,2 Proc. für zulässig hält. Lunge glaubt aber die Eisenmethode nicht nur als gleichberechtigt mit der Oxalsäuremethode hinstellen, sondern ihre Annahme als maassgebend für die deutsche Sodafabrikation vorschlagen zu sollen, und zwar aus folgenden Gründen: 1. Sie ist in einem Drittel oder Viertel der Zeit, welche die Oxalsäuremethode beansprucht, auszuführen. 2. Man vermeidet die Ungenauigkeit, die beim mehrfachen Wägen von grösseren Glasapparaten nicht zu vermeiden ist und die ja z. B. die organische Elementaranalyse keineswegs als eine der genauesten analytischen Methoden erscheinen lässt. 3. Man ist unabhängig von den Fehlern, welche bei der Oxalsäuremethode durch die schwierige Aufschliessbarkeit mancher Braunsteine entstehen können. 4. Man wird nicht durch den Kohlensäuregehalt des Braunsteins gestört. 5. Die Eisenmethode wird im ganzen englischen Handel und von allen dortigen Fabriken als allein maassgebend anerkannt.

18. Tabellen über die Veränderungen der specifischen Gewichte von Säuren und Laugen durch die Temperatur. In Frage kamen die specifischen Gewichte von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Natronlauge, Lösung von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali. Das Verfahren war folgendes: Es wurden Lösungen von verschiedener Concentration in

ziemlich engen Intervallen dargestellt, auf höhere Temperatur erhitzt und ihr specifisches Gewicht alsdann und bei allmählich sinkender Temperatur fortwährend von neuem bestimmt. Hierzu wurde in den meisten Fällen die Westphal'sche Waage gebraucht; bei Salzsäure und Salpetersäure musste jedoch ein, vorher mit der Waage verglichenes, genaues Glasaräometer angewendet werden, weil die heissen Säuredämpfe die Waage sehr bald unbrauchbar gemacht haben würden. Auch bei Aetznatron stellte sich das Aräometer als zweckmässiger heraus. Die sämmtlichen Beobachtungen wurden nachher auf Millimeter-Papier eingetragen, durch Linien verbunden und dadurch in allen Fällen so gleichmässig verlaufende Curven erhalten, dass eine graphische Interpolation durchaus zulässig schien. Es waren darauf hin Tafeln entworfen, welche es gestatten, jedes beliebige gefundene specifische Gewicht jener Flüssigkeiten auf jede beliebige in Frage kommende Temperatur zu reduciren, wobei die Normaltemperatur von 15° durch besonderen Druck hervorgehoben werden soll.

19. Einfluss der Beimengungen von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium auf die Bestimmung des Trockenrückstandes von Sodalaugen durch das specifische Gewicht. Man hat es in den Fabriken nicht mit Lösungen von reinem kohlensaurem Natron, sondern mit solchen zu thun, welche mehr oder weniger Sulfat und Kochsalz enthalten; die anderweitigen Verunreinigungen kommen für diesen Fall als quantitativ unbedeutend nicht in Frage. Das specifische Gewicht solcher Lösungen kann also natürlich nicht den Gehalt angeben. Bezügliche Versuche ergaben, dass die Tabellen für Na_2CO_3 bei sulfat- und kochsalzhaltigen Sodalaugen den Gehalt an gesammtem Trockenrückstand angeben. —

Indicatoren für Alkalimetrie und Acidimetrie. Th. Salzer[1]) machte bei der Untersuchung von Säuren auf Ammoniak die Beobachtung, dass Ammoniak durch Zusatz einiger Tropfen des Nessler'schen Reagens nicht nachweisbar ist, wenn man vorher die Säuren durch kohlensaures Alkali übersättigt hat; selbst eine anfangs entstandene Färbung oder Trübung verschwindet wieder beim Umschütteln der Flüssigkeit. Es ist nämlich die in solchen Flüssigkeiten enthaltene halb gebundene Kohlensäure im Stande, die Bildung von Tetramerkurammoniumjodid gleich einer freien Säure zu verhindern. Da nun die meisten Brunnenwasser Calciumbicarbonat, oft auch das entsprechende Magnesiasalz, gelöst enthalten und schon deshalb durch Nessler's Reagens getrübt werden, so ist empfohlen, das Wasser mit kohlensaurem und ätzendem Alkali im Ueberschuss zu versetzen, nach einiger Zeit von dem Niederschlag abzugiessen und dann erst das Nessler'sche Reagens hinzuzufügen; hierdurch wird also gleichzeitig die freie Kohlensäure gebunden und unschädlich gemacht. Diese Vorsichtsmaassregel muss aber auch bei denjenigen Wassern angewendet werden, welche

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. 225.

keine Erdalkalien enthalten, und ganz besonders bei denen, welche grössere Mengen freie Kohlensäure oder saure kohlensaure Alkalien enthalten. Da nun die Aetzalkalien selten frei von Ammoniak sind, so ergiebt sich daraus die weitere Nothwendigkeit, eine gleiche Menge ammonfreien destillirten Wassers mit derselben Menge ätzendem und kohlensaurem Alkali und derselben (nicht zu geringen) Menge Reagens zu versetzen und dann die Farbe der beiden Flüssigkeiten mit einander zu vergleichen.

Zum Nachweis freier oder halb gebundener neben vollständig gebundener Kohlensäure müssen ganz geringe Mengen von Reagens wie von Ammonsalz genommen werden, da das überschüssige Reagens durch sein freies Alkali die Kohlensäure binden würde, grössere Ammoniakmengen aber nicht nur gelbe Färbung, sondern auch einen gelbrothen Niederschlag erzeugen würden, welcher, wenn einmal gebildet, durch Schütteln mit der Kohlensäure haltigen Flüssigkeit nur schwierig wieder in Lösung zu bringen ist. Durch Auflösung von 0,315 Grm. Salmiak im Liter Wasser erhält man eine Flüssigkeit, welche zur quantitativen Ammoniakbestimmung gut verwendbar ist und welche in 1 Kubikcentim. 0,1 Milligrm. Ammoniak enthält. Bringt man nun 10 Kubikcentim. Wasser in ein Reagensgläschen und fügt einen Tropfen dieser Ammonlösung zu, so wird durch einen Tropfen von Nessler's Reagens deutlich gelbe Färbung hervorgerufen, einerlei ob das Wasser eine Temperatur von 10^0 oder von 50^0 hat. Bei 15 und 20 Kubikcentim. Wasser und je 1 Tropfen der Reagentien war die Färbung nur dann zu beobachten, wenn das Wasser vorher durch Auskochen von dem grössten Theile der Kohlensäure befreit worden war. Wurde den 10 Kubikcentim. Wasser eine Auflösung von 5 Milligrm. sauren kohlensauren Kalis (entsprechend 1,1 Milligrm. halb gebundener Kohlensäure) und ein Tropfen Ammonlösung zugefügt, so verursachte ein Tropfen Reagens keine Färbung; ein oder zwei weitere Tropfen riefen dieselbe jedoch hervor. Aehnlich können noch 0,5 Milligrm. freie Kohlensäure dadurch nachgewiesen werden, dass sie eine weniger intensive Färbung der Flüssigkeit bedingen. Die gleichzeitige Gegenwart wechselnder Mengen neutraler kohlensaurer Alkalien zeigt sich auf die Empfindlichkeit der Reaktion ohne Einfluss. Die quantitative Bestimmung der freien oder halb gebundenen Kohlensäure lässt sich durch ein einfaches, auf dieses Verhalten gegründetes Messverfahren nicht ausführen.

Zum Nachweis von Alkalihydrat neben kohlensaurem Alkali werden etwa 10 Kubikcentim. der zu untersuchenden Flüssigkeit mit einem Tropfen der oben erwähnten Salmiaklösung mit 10 Milligramm saurem kohlensaurem Kali und einem Tropfen von Nessler's Reagens versetzt; eintretende Gelbfärbung zeigt die Gegenwart von mindestens etwa 3 Milligrm. Alkalihydrat an; bleibt jedoch die Flüssigkeit farblos, so enthält sie jedenfalls weniger als die angegebene Menge Alkalihydrat.

Da es sich bei der Werthbestimmung von Aetzkali und

...ndelt, ob ein Aetzkali eine ...lt oder nicht, so dürfte die ...nau dadurch zu erlangen sein, ...nden Menge von reinem doppelt ...er löst und sieht, ob alsdann zu... Reagens nachweisbar ist. 1 Mol. ...li neutralisiren 1 Mol. = 56 Th. ...at: durch einfache Rechnung ergiebt ...i. welches x Proc. reines Kalihydrat ...ohlensaures Kali neutralisiren können. Aetzkali 80 Proc. Kali enthalten soll, mit 14,28 Grm. saurem kohlensaurem Kubikcentim. Wasser auflösen, nach er...kcentim. herausnehmen, mit einem Tropfen ...ösung und dann mit ein oder zwei Tropfen ...tzen; die gelbe Farbe wird sofort hervor...las Aetzkali weniger als 80 Proc. Kalihydrat ...e Menge von Reagenszusatz lässt auf den Grad ...hliessen. Hat man die 10 Grm. Aetzkali zu ...igkeit gelöst und eine Normallösung von saurem ... Hand, so lässt sich durch einige Proben in ganz Menge des Kalihydrates bis auf 0,1 Proc. genau

...findliches Reagens auf kaustische Alkalien empfiehlt ...r[1]) eine Lösung von Tannin, welche noch bei 1 Milli... auf 1 Liter Wasser durch Eintritt einer rothen bis roth... erkannt werden kann.

...i. Warder[2]) giebt 0,1 Grm. Phenolphtaleïn als ...r Alkalimetrie in 100 Th. Wasser erst mit 1 Kubikcentim. ...rmalkali eine deutliche blassrothe Färbung; Bicarbonate ...lphtaleïn nicht. Als Indicator zur Bestimmung des Kausti... von Alkalilösungen ist es nicht empfehlenswerth (vgl. S. 244).

...arblose Flüssigkeiten empfiehlt W. Langbeck[3]) als Indicator ...g von 1 Th. Nitrophenol in 5000 Th. Wasser, welche auf ...er Spur von Alkali gelb gefärbt wird.

...rch Einwirkung von übermangansaurem Kalium und Schwefel...auf Gallussäure wurde von Oser[4]) eine gelb gefärbte krystal...e Verbindung, die Tetrahydroellagsäure, $C_{14}H_{10}O_8$, er...n. J. Oser und W. Kalmann[5]) haben nun dieselbe mit der ...en Menge Aetzkali geschmolzen, bis die Schmelze an den Rändern ...silberschale eine dunkel rothviolette Färbung zeigte und eine Probe

1) Zeitschrift für analyt. Chemie 1881 p. 234.
2) Americ. Chem. Journ. 3 p. 55 und 232.
3) Chemic. News 43 p. 161.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1876 p. 135.
5) Monatshefte für Chemie 1881 p. 50.

keine Erdalkalien enthalten, und ganz besonders grössere Mengen freie Kohlensäure oder saure enthalten. Da nun die Aetzalkalien selten frei v ergiebt sich daraus die weitere Nothwendigke ammonfreien destillirten Wassers mit derselbe kohlensaurem Alkali und derselben (nicht zu zu versetzen und dann die Farbe der beiden zu vergleichen.

Zum Nachweis freier oder h vollständig gebundener Kohle Mengen von Reagens wie von Ammon überschüssige Reagens durch sein frei würde, grössere Ammoniakmengen ab auch einen gelbrothen Niederschlag einmal gebildet, durch Schütteln n keit nur schwierig wieder in Lös von 0,315 Grm. Salmiak im Lit welche zur quantitativen Ammon welche in 1 Kubikcentim. 0,1 M nun 10 Kubikcentim. Wasser Tropfen dieser Ammonlösung Nessler's Reagens deutlich g Wasser eine Temperatur von centim. Wasser und je 1 dann zu beobachten, wen grössten Theile der K 10 Kubikcentim. Was sauren Kalis (entsprec und ein Tropfen Am Reagens keine Färb jedoch hervor. Ae dadurch nachgewi der Flüssigkeit b Mengen neutraler

aktion
gebu
alter
N

derschlag
ält man
dessen
Kali
ger
ösung,
n Wasser
auge, so er-
Aetzalkalien
wird. Wenig
Menge von Wasser
iert diese Farbe nicht
h diesen Eigenschaften
aft oxydirte Lösung nach
Indicator bei der
indem man damit neben
Neutralisationspunktes auch
frei werdende Kohlensäure,
lässt, nicht durch Kochen ent-
des Körpers gegen alkalisch
die geringsten Mengen derselben,
Auswaschen der Rohsubstanz auf
ren hervorrufen. Diese Reaction
kalien und deren Carbonate: sie
Calcium- oder Magnesiumcarbonat,
oder in Kohlensäure gelöst, vor-
Lösung eignet sich daher auch
nsäure im Wasser.
stimmung des Natriumsul-
Bertrand [1]) 1 Grm. des zu unter
überschüssigem Barytwasser, leite
n das klare Filtrat Kohlensäure, er
lligen Erkalten und titrirt im Filtra
entsprechende Carbonat mit Normal

...moniaksoda.

...enberg bei Aachen (*D. R. P. Nr. 13.782
...er Laugen mit ungelöschtem Kalk ein
...inder *D* (Fig. 35) zur Vorwärmung d
...des Ammoniumcarbonates oberhalb d
...ück *N* verlängert ist, welches die Salmial
...Deckel von *D* und *N* sind durch eine

...en *c* verbunden, welcher oben eine ver-
...llen des ungelöschten Kalkes besitzt.
...Boden des Kessels heisse Salmiak-
...mmt der dadurch aufgerührte
...eintretenden Lauge Wasser
...Chlorcalcium und Ammoniak,
...ie Gasentwicklung ist eine sehr
...iner gefährlichen Drucksteigerung
...befestigt sind, welche in den Kessel
...entwickelte Ammoniak der Salmiak-
...en. Diese Vorrichtung hat den weiteren
...itzten Salmiaklauge und nach Einfüllung
...Ammoniak derselben dadurch zu entfernen,
...Dämpfe durchgeleitet werden. Die abziehen-
...d können durch das Rohr *a* auch direkt zur Con-
...bei geschlossenem Rohr *a* und geöffnetem Rohr *b*
...et werden. Diese Anordnung macht es möglich, die
...nur von aussen auf 100° zu erhitzen, dann aber bei
...Rohr *a* die aus *d* kommenden Dämpfe durch die Flüssig-
...en.

...Salz gesättigten Ammoniaklaugen treten durch das Rohr *C*
...bis 12 Meter hohen Fällungsapparat (Fig. 36), fliessen
...Oeffnungen *i* in den 4 Abtheilungen *B* hinunter, um mit Kohlen-

Fig. 35.

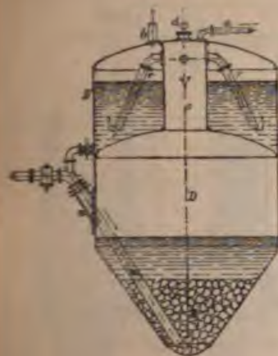
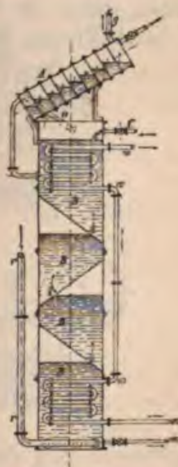


Fig. 36.



gesättigt und ausgefällt durch das Rohr *m* wieder abzufliessen. Die ...Rohr *r* eintretenden Kohlensäure haltigen Gase durchstreichen ...Apparat in entgegengesetzter Richtung, dringen durch die schiefen,

presste Bicarbonat auf einem schrägen gelochten Blech ruht und von hier aus bei *o* ausgezogen werden kann. Der durch das gelochte Blech in den Boden bei *p* hinabfallende Bicarbonatstaub kann zuweilen durch eine Thür *n* entfernt werden. Die Hitze der Kalkofengase reicht zur Calcination des Bicarbonates hin, und werden dessen Gase durch die Kohlensäure desselben angereichert, auch wird sämmtliches Ammoniak des Bicarbonats wiedergewonnen.

Die Société anonyme des produits chimiques du Sud-Oest in Paris (*D. R. P. Nr. 14,186) will die bei dem Ammoniaksoda-Verfahren erhaltene Salmiaklösung, welche noch doppelt kohlensaures Natron, eine geringe Menge Chlornatrium und unzersetztes doppelt kohlensaures Ammoniak enthält, in einem Siedekessel eine Zeit lang erhitzen, um das nicht zersetzte doppelt kohlensaure Ammoniak zu verflüchtigen, welches gesammelt wird. Dann bringt man die Lösung in einen aus Blech hergestellten Verdampfungskessel und concentrirt sie langsam in Blechgefässen, welche mittels Chlorblei und Salmiak auf galvanischem Wege verbleit sind, bis sich das Ammoniaksalz durch die Uebersättigung der Flüssigkeiten niederschlägt. Das auf diese Weise erhaltene Ammoniaksalz lässt man einige Zeit lang abtropfen, um es von der Mutterlauge zu befreien, welche wieder in den Kessel zurückgeführt wird. Der Salmiak wird mit der nöthigen Menge gepulverten Kalksteines oder Dolomits in gusseisernen Retorten von geringem Durchmesser allmählich erhitzt. Gegen Ende der Operation bringt man in diese Retorten Kalkmilch behufs Zersetzens der letzten Spuren von Ammoniaksalz. Die

Fig. 39.

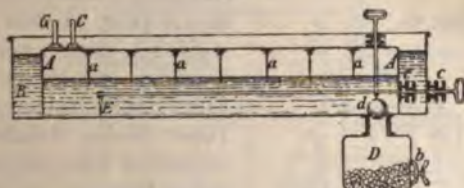
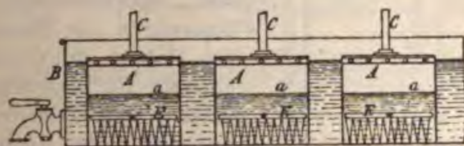


Fig. 40.

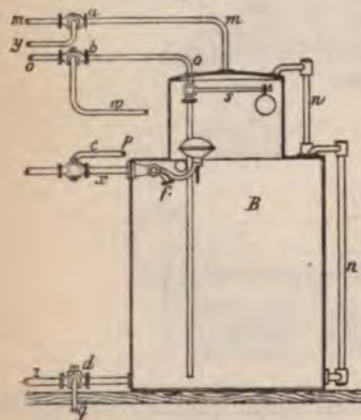


Condensation der entweichenden Ammoniakdämpfe geht in einer Anzahl in einem grossen Kühlgefäss *B* (Fig. 39 und 40) neben einander angeordneter viereckiger, 3 bis 4 Meter langer Blechkästen *A* vor sich. In Abständen von 50 Centim. sind in diesen Kästen *A* Scheidewände *a* angebracht, welche bis auf die halbe Höhe der ersteren hinabreichen und

mit dem unteren Theil in das Absorptionswasser eintauchen. die Röhren *C* und *G* zugeführte Gas wird dadurch gezwungen, das Wasser in den Kästen hindurchzudrängen. Mittels eines dessen Stange in den beiden Stopfbüchsen *c* geführt und abge kann das niedergeschlagene Bicarbonat während des Betrie mit Handloch *b* versehenen Behälter *D* gebracht werden. Da Stange und Handgriff versehene Kugelventil *d* dient zum A der Verbindung zwischen dem Behälter *D* und dem Condensatio Die Verbindung der Destillationsretorten mit den Condensatio *A* wird durch die Eisenröhre *C* hergestellt. In diese Kam durch andere Röhren *G* ein ununterbrochener Strom Kohlensäu welche beim Calciniren von doppelt kohlensaurem Natron oder steinen oder beim Rösten von Spatheisenstein erhalten wird. gang während des Betriebes ist folgender: Die Gase, welch Destillationsretorten entweichen, bilden ein Gemenge, grösste anderthalb kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak besteh Gasbläschen gelangen bei ihrem Uebergang von der einen in die andere des Condensators durch die den letzteren zur füllende Flüssigkeit und bewirken bei ihrer Berührung mit führten freien Kohlensäure die Bildung des doppelt kohlens moniaks, welches sich von dem Augenblick an niederschlä Flüssigkeit übersättigt ist und alsdann blos noch für den Ge sammelt zu werden braucht.

Ch. de Montblanc und L. Gaulard in Paris (Nr. 14,193), wollen statt der früher (Jahresb. 1880 S. *267) Sättigungsgefässe ein dop fäss *B* (Fig. 41 und 42) An jedem dieser zwei vers Cylinder aus Eisenblec Flüssigkeitsanzeiger *n* a Diese beiden Behälter wechselnd durch die ge lichen Rohre *m*, *o*, *x* und je mit einem Dreiweghah sind, in Verbindung mit flussrohr *y* der Kohlens den Hahn *a*, mit dem Ent apparat für das Ammon Rohr *w* und Hahn *b*, mi flussrohr *p* der Kochsalz dem Lösungsapparat d Hahn *c* und endlich mit setzungsapparat, in wel Scheidung der mit Ammoniak gesättigten Lösung erfolgt, du und Hahn *d*. Durch den Hahn c kann die Zuleitung der abgesperrt werden, während ein Schwimmerventil *f* den Zuf

Fig. 41.



um die Flüssigkeit immer in gleicher Höhe zu erhalten. Die Ammoniakgase treten durch den Schwimmerhahn *s* und durch eine Tauchröhre auf den Boden der Behälter *B*. Der Schwimmer ist so gestellt, dass infolge der Verminderung des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit der Eintritt des Ammoniaks aufhört, sobald die Sättigung vollständig ist. Die so vorbereitete ammonikalische, Kochsalz haltige

Fig. 42.

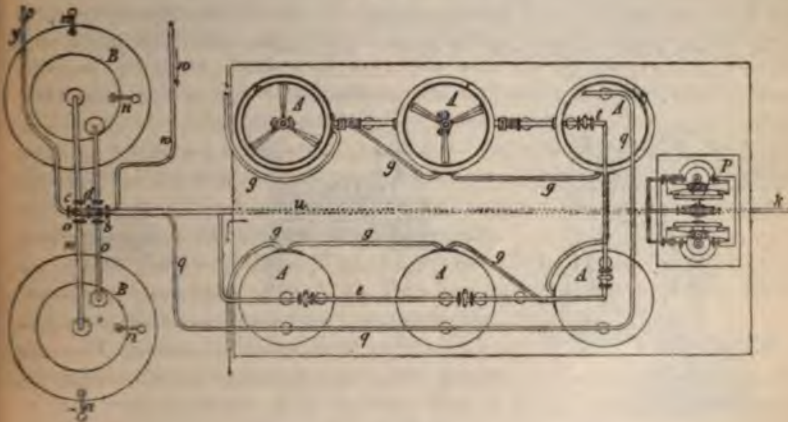
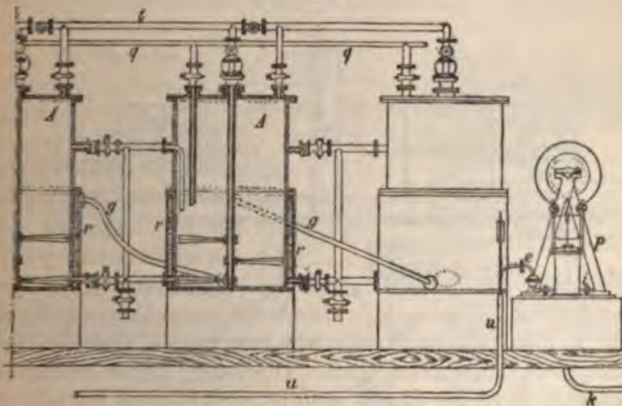


Fig. 43.



Flüssigkeit fliesst durch den Schlammhahn *d* und durch die Vertheilungsröhre *q* in die Fällungsapparate *A*. Die Apparate *A* (Fig. 42 und 43) sind von den früher beschriebenen darin verschieden, dass sie in Kühlfässern *r* stehen, welche durch die Röhren *g* mit Wasser versorgt werden. Die Kohlensäure wird durch die Vertheilungsröhre *t* und die hohle Achse der radialen Rohrflügel in die Apparate *A* durch eine ein-

fach wirkende Pumpe P eingepresst, welche mit einem Druckregula versehen ist. Diese Pumpe hat zwei Cylinder, wovon jeder in V bindung steht durch Rohr i mit dem gemeinsamen Rohr k, welc von dem Erzeugungsapparat für Kohlensäure kommt, ferner durch Röhre e und das gemeinschaftliche Abflussrohr u mit den Zersetzun apparaten.

A. R. Pechiney in Salindres (Engl. P. 1880 Nr. 2098) v wendet einen liegenden, um seine Achse drehbaren Cylinder A (Fig. und 45). In der Richtung der Längsachse ist eine durchlöcherte Schei wand b, senkrecht dazu sind Wände a angebracht mit Oeffnungen o

Fig. 44.

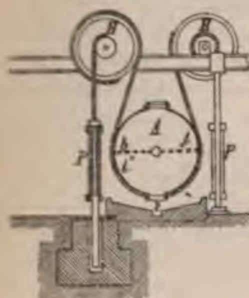


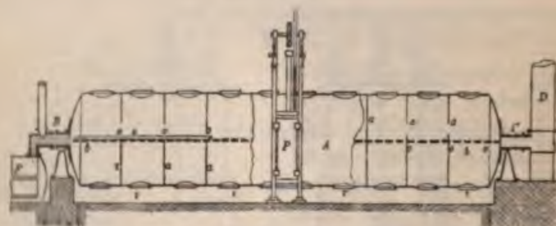
Fig. 46.



Fig. 47.



Fig. 45.



der Mitte. Jede der dadurch gebildeten Abtheilungen ist durch ei Mannloch z zugänglich gemacht. Durch die Durchbohrung des Zapfe C tritt die ammonikalische Kochsalzlösung in den Cylinder und en weichen die nicht absorbirten Gase. Die innere Röhre g (Fig. 46) d anderen Zapfens B ist der Länge nach in zwei Hälften getheilt. Dur die bei i angebrachten Oeffnungen kann eine jede mit dem Ansatz j Verbindung gebracht werden. Diese Röhre g dient zum Austritt der d Bicarbonat suspendirt enthaltenden Lösung und Eintritt der reinen Kohle säure, welche durch Glühen des Bicarbonats gewonnen wird, während dur die äussere concentrische Röhre f unreine Kohlensäure von einem Kal ofen eintritt. Der ringförmige Raum zwischen Röhre f und g theilt si nach rechts und links in zwei Röhren t (Fig. 47), von denen jede auf

einer Seite der Hauptscheidewand *b* durch die drei ersten Abtheilungen geht; die unreine Kohlensäure geht also erst in die vierte Abtheilung, während die reine von *g* aus in die erste Abtheilung tritt. Die innere Leitung durch den Zapfen ist ausserhalb des Cylinders gebogen und führt in einen Behälter *F*, wo das Bicarbonat sich absetzt und in welchem reine Kohlensäure eingeführt wird. Mit Hilfe eines hydraulischen Accumulators mit zwei senkrechten Cylindern *P* macht der Cylinder *A* in regelmässigen Zwischenräumen halbe Umdrehungen. An den Kolben dieser Cylinder ist je ein Seil o. dgl. befestigt, welches um je eine dem Absorptionsgefäss *A* parallele Rolle *H* und um dieses selbst geht. Die ammoniakalische Kochsalzlösung tritt nun durch den Cylinder *D* und Achse *C* in die letzte Abtheilung des Cylinders *A* und geht durch die Oeffnungen *o* aus einer Abtheilung in die andere, um schliesslich mit dem suspendirten Bicarbonat durch den oberen Theil der Röhre *g* in den Behälter *F* zu fliessen, während die Kohlensäure den entgegengesetzten Weg nimmt, so dass die Flüssigkeit mit immer reicheren Gasen, schliesslich mit reiner Kohlensäure zusammentrifft.

Das Glühen des Natriumbicarbonates soll nach einem ferneren Vorschlage von A. R. Pechiney (Engl. P. 1880 Nr. 2099) in einem Kohlensäurestrome geschehen (vgl. S. 258).

W. Rube in Corbach, Waldeck (*D. R. P. Nr. 13,430) empfiehlt einen ununterbrochen arbeitenden Calcinirofen mit indirectem Feuer. Die auf dem Rost *R* (Fig. 48 und 49) erzeugten Verbrennungsgase nehmen ihren Weg durch den Feuerraum *m*, heizen

Fig. 48.

Fig. 49.

dadurch den gemauerten Boden *x* des unteren Calcinirraumes *A*, gelangen durch die aufsteigenden Kanäle *e* in den Feuerraum *a*, welcher durch gusseiserne Platten von den Calcinirräumen abgeschlossen ist, von denen die untere Platte an den Calcinirraum *A*, die obere an *B* die Wärme

abgiebt. In gleicher Weise werden die Feuergase durch die übrigen Kanäle n geleitet und entweichen durch c nach dem Schornstein. Das Bicarbonat gelangt durch den Fülltrichter f in den obersten Calcinirraum D, wird hier durch die an der stehenden, unten gelagerten, durch Schneckengetriebe gedrehten Welle w befindlichen Arme mittels der Rührer s gewendet und vermöge der Stellung dieser Rührer gleichzeitig von dem Umfang des Raumes A nach der Mitte hin geschoben, so dass dasselbe durch die Fallbüchse o in den Calcinirraum C hinabfällt. In diesem Raume stehen die Rührer s in entgegengesetztem Sinne und schieben das Material von der Mitte nach der äusseren Fallbüchse o u. s. f., bis es vollständig calcinirt bei q den Apparat verlässt. Die beim Calciniren erzeugten Gase kann man durch Stutzen g zur weiteren Verwendung abziehen.

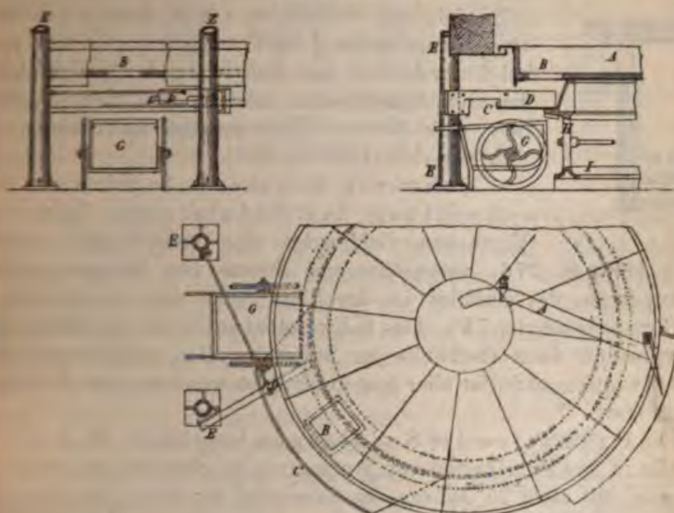
Herstellung von kohlensauren Alkalien mittels Trimethylamin. Nach dem Vorschlage der Aktiengesellschaft Croix in Croix, Frankreich (D. R. P. Nr. 13,397) soll Natriumsulfat mit 1,5 bis 2 Aeq. Trimethylamin und Kohlensäure in Natriumbicarbonat übergeführt werden. Das Trimethylaminsulfat wird mit Kalkmilch destillirt, um wiederholt verwendet werden zu können (vgl. Jahresbericht 1880 S. *269).

γ) Leblancsoda und Sulfat.

Bei den rotirenden Oefen und Pfannen zur Darstellung von schwefelsaurem Kali und Natron (Jahresber. 1880 S. 305) von H. F. Pease, W. Jones und J. Walsh in Middlesbrough (*D. R. P. Nr. 11,953) liegt über der Ofensohle der Rührer A (Fig. 50 bis 52), welcher während der Arbeit in den Inhalt des Ofens taucht und in dem Winkel von 35° gegen den Horizont festgehalten wird. Am Boden der Pfanne, nächst ihrem äusseren Rande, befindet sich ein oder mehrere Löcher B, welche so lange geschlossen gehalten werden, bis der Inhalt abgezogen werden kann. Unmittelbar unter den Löchern B befindet sich ein Brett C, welches an der Pfanne befestigt ist und sich mit derselben dreht. Um den Inhalt der Pfanne abzuziehen, hält man mit der Drehung der Pfanne ein und öffnet die Klappe B, so dass die Masse auf das Brett C fällt. Nun wird die Pfanne wieder in Bewegung versetzt und, da der Inhalt durch den Rührer A aufgehalten wird, so fällt etwa eine Schiebkarrenladung heraus, um vom Brett C durch Handarbeit in den untergestellten Schiebkarren G gekratzt zu werden. Um die Masse vom Brett C durch die Maschine selbst zu entfernen, ist ein Abstreichmesser D ausserhalb der rotirenden Pfanne an den Ständern oder Säulen E aufgehängt, welches bei weiterer Drehung der Pfanne die auf C liegende Masse herabrückt und in den Schiebkarren wirft. Statt des Brettes C kann man auch unter den Löchern B einen Behälter anbringen, der die fragliche Ladung zu messen vermag. Dieser Behälter hat eine Bodenklappe mit einer Federklinke, durch welche, wenn der Inhalt des

ehälters sich in den Schiebkarren entleert hat, die Klappe während der rehung der Pfanne mittels der Räder *H* auf den Schienen *I* wieder einklinkt wird.

Fig. 50 bis 52.



Die aus Phosphorbronze hergestellte Zersetzungspfanne von Newall (Engl. P. 1880 Nr. *2417) hat einen Doppelboden um durch leiten von Dampf oder heisser Luft in denselben den durch Rührer regten Pfanneninhalt von Kochsalz und Schwefelsäure auf etwa 120° bringen. Soll die Zersetzung in der Pfanne selbst zu Ende geführt rden, so muss dieselbe schliesslich bis 350° erhitzt werden.

J. Mactear[1]) hat einen mechanischen Ofen zur ununterochenen Herstellung von Natriumsulfat construirt. Derbe besteht aus einer kreisförmigen Herdsohle, welche mit in Theer ränkten, feuerfesten Steinen belegt ist und sich um eine senkrechte Axe ht. Salz und Säure werden zunächst in eine kleine äussere Pfanne racht, aus welcher das Gemisch ununterbrochen auf den sich drehenden rd fliesst und völlig zersetzt vom äusseren Rande desselben in einen gförmigen Kanal fällt, aus welchem das Sulfat in geeigneter Weise in gen oder Fässer geschafft wird. Durch dieses Verfahren soll namenth die Condensation der Salzsäuredämpfe sehr erleichtert werden. — selbe wird nach Ch. Wigg in Liverpool (Engl. P. 1879 Nr. 5105) rch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in die Sulfatöfen erreicht. Hawksley in Oldham (Engl. P. 1880 Nr. *3789) beschreibt eine schine, welche das Chlornatrium in Kugeln formt und in den Zer-

1) Chem. Rev. 10 p. 133.

setzungsraum schafft. — O. E. Pohl (Engl. P. 1879 Nr. 5031) leitet Schwefligsäure und heisse Luft in Chlornatriumlösung um Sulfat zu gewinnen.


Fig. 53.

Wigg in Liverpool (Engl. P. 1880 Nr. *2259) empfiehlt für rotirende Sodaöfen einen Generator (Fig. 53) mit Füllthüren *c* und Rost *a*, in dessen Doppelwandungen *d* Luft aufsteigt, um sich erhitzt bei *f* unmittelbar vor Eintritt in den Sodaofen *b* mit den Generatorgasen zu mischen und dadurch angeblich eine bessere Verbrennung zu erzielen (vgl. Jahresbericht 1880 S. 275).

Scheurer-Kestner[1]) bespricht die Entschweflung der Sodalaugen. Nach seinen Versuchen begünstigt der von Pauli (Jahresbericht 1880 S. 276) vorgeschlagene Zusatz von Mangansuperoxyd die Oxydation des Sulfides in der That bedeutend, namentlich bei einer Temperatur von 75°. Das Schwefelnatrium wird hierbei zunächst zu Hyposulfit, dann theilweise zu Sulfat oxydirt; vollkommen findet diese Oxydation zu Sulfat aber nur unter Mitanwendung des elektrischen Stromes statt.

Die Oxydation der Sodalaugen bespricht K. W. Jurisch[2]).

Um in der Fabrikation von Aetznatron an Salpeter zu sparen, benutzt man seit etwa 25 Jahren den Sauerstoff der Luft, um das in den Sodalaugen enthaltene Schwefelnatrium zu oxydiren. Die Oxydation desselben geht jedoch nur bis zur Bildung von dithionigsaurem Natrium, nach der von Lunge angegebenen Formel: $2Na_2S + 4O + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaOH$ oder $2NaS + 4O + HO = NaO,S_2O_2 + NaO,HO$. Die Ersparniss infolge dieser theilweisen Oxydation ist beträchtlich, schwankt aber natürlich mit dem Preise von Chilisalpeter und mit dem Gehalt der Laugen an Schwefelnatrium. Wenn man letzteres durch Luft vollständig zu dithionigsaurem Natron (Thiosulfat) oxydirt, so gebraucht man zur gänzlichen Oxydation desselben zu Sulfat im weiteren Verlauf des Processes nur noch die Hälfte derjenigen Salpetermenge, welche man früher anwenden musste. Benutzt man „rothe Laugen" zur Herstellung des Aetznatrons, so kann sich die auf diese Weise erzielte Ersparniss auf 10 bis 15 Mark für 1 Tonne Aetznatron belaufen.

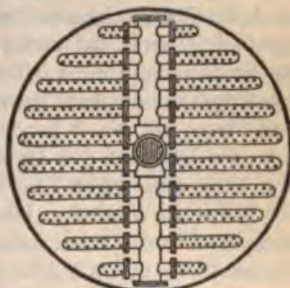
In der Fabrik von James Muspratt and Sons in Widnes behandelte man noch im Jahre 1876 die „rothen Laugen" in horizontalen Pfannen. Dieselben enthielten der Länge nach an mehreren Stellen Injectionsröhren, durch welche man ein Gemenge von Luft und Wasserdampf in die Lauge hineinblasen konnte. Die auf diese Weise erreichte Oxydation war aber höchst unbefriedigend, wie folgende zwei Beispiele zeigen:

1) Compt. rend. 92 p. 878.
2) Dingl. Journ. 240 p. 55.

1876	Stunden geblasen	Dampfspannung Kilogrm. auf Quadratcent.	Temperatur	Twaddle	Gramm im Liter		Na_2S auf 100 Na_2O	Proc. Na_2S oxydirt
					Gesammt Na_2O	Na_2S		
October	0	2,81	35°	60°	201,5	20,08	9,96	0
	2	2,60	60	57	188,5	17,55	9,34	6,22
	3	2,60	61	56	186,0	17,02	9,14	8,23
	12	—	—	54	177,3	14,04	7,92	20,50
November	0	—	—	53	180,0	14,56	8,09	0
	10	2,04	60	50	173,0	8,75	5,06	37,45
	18	—	—	46	158,7	6,00	3,77	53,40

Darauf stellte man im Jahre 1878 verticale Oxydationscylinder auf von 4 Meter Höhe und 2,3 Meter Durchmesser. Jeder derselben hat in der Mitte eine 15 Centim. starke Röhre, welche oben einen Körting'schen Dampfinjector trägt und auf dem Boden des Cylinders aufsteht. Etwa 30 Centim. über dem Boden verzweigt sich die Röhre statt in der früheren sternförmigen Anordnung in ein System von engeren Röhren nach der Construktion von J. H. Lewis, wie beistehende Skizze (Fig. 54) zeigt, mit schräg gegen den Boden gerichteten Oeffnungen von etwa 5 Millimeter Weite. Die Füllung des Apparates geschieht durch Einlaufen von einem höher stehenden Behälter; die Entleerung durch eine etwa 40 Centim. über dem Boden befindliche Oeffnung von 60 Millim. Weite. Es sind drei solcher Cylinder vorhanden, die neben einander aufgestellt und durch die Ausflussöffnung mit einander in Verbindung sind; jeder einzelne kann jedoch durch einen Hahn zwischen Ausflussöffnung und Verbindungsrohr abgeschlossen werden. Die 62 Millim. weite Verbindung führt zu einem Siemens'schen Dampfstrahl, welcher die oxydirte Lauge in ein hoch stehendes Gefäss hebt, von wo aus sie in den Causticirungsapparat abfliessen kann. Dieser Dampfstrahl befindet sich in einem Röhrenstück von 21 Centim. Länge und 7 Centim. äusseren Durchmesser. Die Weite der Dampfzuleitungsröhre ist um 1 Centim. geringer. Die drei Cylinder werden abwechselnd zum Blasen benutzt, weil das Reinigen, Füllen, Klärenlassen und Entleeren ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt. Jede Beschickung eines Cylinders beträgt etwa 7000 Liter „rother Lauge“ von 50 bis 60° Twaddle, welche im Cylinder etwa 1,7 bis 2 Meter hoch steht — eine Höhe, welche der genannte Körting'sche Injector mit aller Leichtigkeit überwindet. Die durch die ganze Flüssigkeitsmasse gleichmässig aufsteigenden Luftblasen er-

Fig. 54.



möglichen eine vollständige Oxydation des vorhandenen Schwefelnatriums zu Dithionit, jedoch ist hierzu ein 9- bis 18stündiges ununterbrochenes Blasen erforderlich. Die folgende Tabelle enthält die Mittel aus 15 Beobachtungen aus dem Februar 1879 nebst den höchsten und niedrigsten vorgekommenen Zahlen:

		Mittel	Höchste vorgekommene Zahl	Niedrigste vorgekommene Zahl
Gramm im Liter	Na_2O	201,1	229,4	176,0
	Na_2S	18,7	27,3	14,8
Gramm Na_2S auf je 100 Grm. Gesammt-Na_2O		9,3	11,9	7,1
Stunden erforderlich, bis alles Na_2S oxydirt war		13,8	15	9
Gramm Na_2O im Liter der oxydirten Lauge		163,5	189,4	140,2

Die Kosten dieses Verfahrens ergeben sich aus folgender Berechnung: 7000 Liter zu 200 Grm. Gesammtnatron enthalten 1400 Kilogrm. Natron. 1 Tonne 70procentiges Aetznatron enthält 700 Kilogrm. Natron; somit würde jede Beschickung 2 Tonnen Aetznatron ergeben. Da jedoch von dem in der Lauge vorhandenen Alkali nur $^3/_4$ zur Fabrikation von Aetznatron gelangen, während das übrige $^1/_4$ in Form von Salzen abgesondert wird und anderweitig verwerthet werden muss, so liefert jede Beschickung nur 1,5 Tonne Aetznatron. Der benutzte Körting'sche Apparat, um Luft durch die Flüssigkeit zu pressen, ist der von jener Firma mit Nr. 3 bezeichnete. Das Hauptgussstück ist 83 Centim. lang; die Düse für den Dampf hat 19 Millim. Durchmesser, ihre Oeffnung kann aber durch Ein- oder Ausschrauben einer Spindel verengert oder erweitert werden. Die mittlere Stellung der Spindel ist für einen Ueberdruck von 3 Atm. berechnet. Die Dampfspannung schwankt aber zwischen 2,75 und 3,5 Atm. Ueberdruck; die Luftöffnung hat 115 Millim. Durchmesser. Nach Körting's Angaben liefert dieser Luftdruckapparat ungefähr 510 Kubikm. Luft in der Stunde. Der Dampfverbrauch bei völlig geöffneter Düse und 3 Atm. Ueberdruck stellt sich nach Körting auf 540 Kilogrm. für die Stunde, ist aber natürlich bei eingeschraubter Spindel geringer. Nimmt man eine mittlere Oxydationsdauer von 14 Stunden zu je 540 Kilogrm. Dampfverbrauch an, so ergiebt sich bei $6^1/_2$facher Verdampfung ein Kohlenbedarf von 1163 Kilogrm. für die Beschickung, oder von 775 Kilogrm. für 1 Tonne Aetznatron. Wenn man den Preis von 1 Tonne Kohlen zu 6 Mark ansetzt, so kostet hiernach das Oxydiren 4,65 Mark für 1 Tonne kaustischer Soda. Dazu sind noch Amortisation der Anlage und Arbeitslöhne zu berücksichtigen. Pauli schreibt vor, 1 Grm. $MnCl_2$ für je 1 Liter Sodalauge zu benutzen. Statt dessen hat man es für bequemer gefunden, Weldon-Schlamm anzuwenden von der Beschaffenheit, wie er in die Chlorentwickler einfliesst. Die Oxydation des Na_2S geht bei Gegenwart der Oxyde des Mangans sehr viel schneller von statten als ohne

diesen Zusatz. Weldon giebt dafür folgende Formel an: $2Na_2S + 4MnO_2 = Na_2S_2O_3 + Na_2O + 4MnO$. Das MnO mag sich dann sofort wieder zu Mn_2O_3 oder MnO_2 oxydiren und so als ein Ueberträger des Sauerstoffes der Luft an das Na_2S wirken. Dieser Process soll fortgehen, bis alles Na_2S oxydirt ist, und dann mag schliesslich das Mangan durch das überschüssig vorhandene kohlensaure Natron und Aetznatron als kohlensaures Salz oder als Hydrat gefällt werden. Weldon macht weiter darauf aufmerksam, dass das $Na_2S_2O_3$ zum Theil bei 160° herausgefischt werden kann, wodurch dann ein Gewinn an Aetznatron zurückbleibt.

In der Fabrik von James Muspratt and Sons in Widnes wurde der erste Versuch mit Pauli's Process am 3. December 1879 angestellt. Angewendet wurden etwa 1200 Liter Weldon-Schlamm, welche den Oxydationscylinder bis zur Höhe der Luftvertheilungsröhren anfüllten, aber noch etwa 10 Centim. unter der Abflussöffnung standen. Dann wurde der Cylinder bis zur gewöhnlichen Höhe mit „rother Lauge" angefüllt, d. h. mit etwa 5800 Liter. Vom Weldonschlamm oxydirten 10 Kubikcentim. 6,363 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak (392); derselbe enthielt also im Liter = 70,57 Grm. MnO_2. 10 Kubikcentim. zersetzten und sättigten 24,25 Kubikcentim. Normal-Salzsäure, woraus sich das Aequivalent der Basis zu 0,987 ergab. 10 Kubikcentim. nach vollständiger Oxydation mit Chlorkalklösung oxydirten 8,949 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak; der Schlamm hatte also einen Oxydationsgrad von 71,1 Proc. — Folgende Tabelle zeigt den Verlauf der Oxydation:

Dauer des Blasens	Gramm im Liter		Gramm Na_2S auf 100 Grm. Gesammt-Na_2O
	Gesammt-Na_2O	Na_2S	
Ursprüngliche Lauge (5800 Liter)	168,02	9,360	5,570
1/2 Stunde . . .	141,34	0,936	0,662
1 „ . . .	138,88	0,273	0,197
1 1/2 Stunden . . .	134,85	Spur	Spur
2 „ . . .	130,20	Spur	Spur
2 1/2 „ . . .	129,88	0	0

Die ursprüngliche „rothe Lauge" hatte 56° Twaddle, am Ende der Oxydation nur noch 44° Tw. Die Temperatur war nach einstündigem Blasen auf 65° gestiegen. Die oxydirte Lauge ergab, mit Salmiak gefällt, 2,07 Grm. SiO_2,Al_2O_3 und Fe_2O_3 im Liter, oder 1,6 Grm. dieses Niederschlages für je 100 Grm. Na_2O. In der anfänglichen Lauge war eine beträchtlich grössere Menge dieser Verunreinigungen gefunden worden. Nachdem die geklärte Lauge abgezogen und der zurückgebliebene Schlamm mit Wasser gewaschen worden war, wurde eine

neue Beschickung von rother Lauge von 58° Tw. aufgegeben, welche folgenden Oxydationsverlauf zeigte:

Dauer des Blasens	Gramm im Liter			Auf je 100 Grm. Na_2O	
	Gesammt-Na_2O	Na_2S	SiO_2 u. a.	Na_2S	SiO_2 u. a.
Anfängl. Lauge (5800 Liter)	185,69	10,45	6,72	5,630	3,62
Nach 2 Stunden	166,47	0,61	—	0,365	—
„ 2½ „	127,41	0	—	0	—
„ 3 „	124,00	0	2,56	0	2,07

Von derselben rothen Lauge wurde ein anderer Theil ohne Zufügung von Weldon-Schlamm in der alten Weise oxydirt und ergab folgendes Resultat:

Dauer des Blasens	Gramm im Liter			Auf je 100 Grm. Na_2O	
	Gesammt-Na_2O	Na_2S	SiO_2 u. a.	Na_2S	SiO_2 u. a.
Ursprüngl. Lauge (7000 Lit.)	185,69	10,450	6,72	5,630	3,62
Nach 6 Stunden	153,45	2,145	—	1,400	—
„ 14½ „	144,46	0	4,26	0	2,94

Die Stärke der Lauge war am Ende der Oxydation auf 46° Tw. gesunken. Erwähnt mag hier noch werden, dass während der Oxydation von rother Lauge in dem entweichenden Dampf ein deutlicher Ammoniakgeruch wahrnehmbar ist. Diese Versuche zeigen, dass beim Pauli'schen Verfahren die Oxydation des Schwefelnatriums viel schneller von statten geht als früher. Ausserdem scheinen auch die Verunreinigungen: SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 in grösserem Verhältniss ausgeschieden zu werden. Auffallend ist auch die schnelle Abnahme der Stärke der Lauge: Vollständige Oxydation des Na_2S trat ein, nachdem der Gehalt der Laugen um etwa 40 Grm. Na_2O im Liter verringert war, gleichgültig, ob dies in 2¼ Stunden durch Verdünnen mit Weldon-Schlamm und Blasen in Pauli's Process, oder in 14 Stunden nach dem alten Verfahren geschah. Eine solche Verminderung des Sodagehaltes der Beschickung von 7000 Litern würde eine Verdünnung um etwa 2000 Liter voraussetzen. Eine derartige Beschickung von Weldon-Schlamm kann 30 bis 40mal zur Oxydation benutzt werden. Allerdings steigt dabei die Oxydationsdauer einer Beschickung bis auf 8 oder 10 Stunden. Der Apparat muss dann von dem angesammelten Schlamm gereinigt und mit einer neuen Menge Weldon-Schlamm beschickt werden. Dieses Erforderniss tritt je nach der Intensität des Betriebes in 2 bis 3 Monaten ein. Mit der ersten Beschickung von 1200 Liter Weldon-Schlamm, welche 84 Kilogramm MnO_2 enthielt, wurden etwa 56 Tonnen 70procentiges Aetznatron ge-

macht, oder für 1 Tonne des letzteren wurden 1,5 Kilogrm. MnO_2 verbraucht. Man erreicht jedoch dasselbe Resultat schon bei Anwendung von nur 600 Liter Weldon-Schlamm. Da die Oxydation nach Pauli's Verfahren nur etwa $^1/_3$ der früheren Zeit dauert, so könnte man mit derselben Anlage 3mal so viel Lauge oxydiren, oder bei einer Neuanlage dieselbe nur $^1/_3$ so gross als früher machen.

Aus diesen Angaben lässt sich die durch Pauli's Process bewirkte Ersparniss leicht berechnen, indem man die örtlichen Preise für Kohlen und Manganerz einsetzt und die kleinere Ziffer für Amortisation der Anlage und Arbeitslöhne berücksichtigt. Das Ergebniss wird natürlich mit den örtlichen Bedingungen wechseln. Man hat jedoch zu beachten, dass man immer noch Salpeter gebraucht, um das Dithionit zu Sulfat zu oxydiren, und dass daher der eingangs angeführte Kostenaufwand bestehen bleibt. Die Erwägung ferner, dass man bei Oxydation des Na_2S zu Na_2SO_4 nur 70- bis 72procentiges Aetznatron erzielen kann, hat dazu geführt, dass man neuerdings wieder angefangen hat, das Na_2S mit Zink auszufällen. Unterstützt wird dieser Process durch eine hiesige Firma, welche breiiges, in Essigsäure leicht lösliches Zinkoxyd in den Handel bringt. Schliesslich mag hier noch als kleiner Nachtheil des Pauli'schen Processes erwähnt werden, dass das im Weldon-Schlamm enthaltene Chlorcalcium Alkaliverluste herbeiführt: einerseits durch Bildung von NaCl und andererseits wahrscheinlich durch Bildung des Doppelsalzes $Na_2CO_3,CaCO_3 + 5$ aq, welches als unlöslich sich abscheidet. Wenn es der Mühe werth wäre, so liesse sich dieser Verlust durch Auspressen und Auswaschen des zu benutzenden Weldon-Schlammes leicht vermeiden.

H. Brunner (Engl. P. 1879 Nr. 5228) versetzt die Sodalaugen zur Abscheidung von Kieselsäure, Thonerde und Eisen mit Natriumnitrat oder mit den Oxyden von Zink, Blei, Eisen oder Mangan. Sind hierdurch die Sulfide zersetzt, so sollen die Laugen zur Abscheidung obiger Verunreinigungen einem erhöhten Druck ausgesetzt werden.

C. Rammelsberg[1]) hat aus Sodalaugen der Schönebecker Fabrik gewonnene rothe und gelbe Krystalle untersucht. Dieselben bildeten nach dem Umkrystallisiren farblose Octaeder und entsprach ihre Zusammensetzung der allgemeinen Formel $NaF.2Na_3RO_4.18H_2O$, wobei $R = P$ und V ist. Aus einer Lösung von Fluornatrium, vanadinsaurem Natrium, phosphorsaurem Natrium und Natriumhydrat schied sich eine dem obigen Salz, welches seine gelbe Farbe einem geringen Gehalt an Schwefelnatrium verdankte, entsprechende Verbindung $6NaF.2Na_3PO_4.18H_2O + NaF.2Na_3VO_4.18H_2O$ in Octaedern aus. Von den Rohstoffen der Sodafabrikation können Kochsalz und Schwefelsäure nicht die Quelle des Phosphors und Vanadins in den Laugen sein; es bleibt nur der Kalkstein, von dem wir wissen, dass er sehr häufig phosphorsauren Kalk enthält, sodann die Steinkohle, deren Asche Phosphor enthält und mit

1) Monatsber. der Berliner Akademie 1880 p. 777.

der Beschickung zusammenschmilzt, endlich der Thon der Steine, welche das Material für die Oefen liefern. Dass auch im Thone Phosphorsäure enthalten sein kann, ist schon an und für sich wahrscheinlich und wird durch mehr als eine Analyse bewiesen. Aber auch ein Vanadingehalt ist dem Thone nicht fremd, denn Seger hat gefunden, dass Ziegelsteine mit grünen Flecken Vanadin enthalten, und dem Verfasser eine Anzahl von daraus dargestellten Vanadinpräparaten mitgetheilt. Weniger glaubhaft erscheint die Annahme, das Vanadin stamme aus den bei der Sodafabrikation benutzten eisernen Geräthen. Ueber die Quelle des Fluors bleibt Verfasser so lange im Dunkeln, bis die Steinkohlenasche und der Kalkstein auf dieses Element geprüft sind (vgl. Jahresb. 1865 S. 239).

Aus den Rohsodalaugen derselben Fabrik schieden sich Krystalle ab, welche Rammelsberg als Gay-Lussit, $Na_2CO_3.CaCO_3.5H_2O$ oder $NaO,CO_2 + CaO,CO_2 + 5HO$ erkannte. Die Bildung dieses Salzes ist eine der Ursachen des in der Fabrikation beobachteten Sodaverlustes.

Ueber Natronverluste in der Sodafabrikation berichtet im Anschluss an obige Mittheilung C. Reidemeister[1]). Die erwähnten Krystalle fanden sich in der Chemischen Fabrik Hermania zu Schönebeck, und zwar auskrystallisirt aus Rohsodalauge in den Klärkästen, den Rohrleitungen und Pumpen für durch Stehenlassen geklärte Rohsodalauge, ferner in den Pumpen, welche zu carbonisirende und zum Theil carbonisirte Rohsodalauge heben; sie scheiden sich während des Carbonisirens aus, dagegen nicht aus völlig carbonisirter Lauge; ferner sind sie nicht beobachtet in den Auslaugekästen, in der Pumpe, welche die ungeklärte Rohsodalauge hebt, und in den zugehörigen Röhren. Später fanden sich die Krystalle von künstlichem Gay-Lussit auch sehr schön an den Seitenwänden von Pfannen, in welchen Rohsodalauge durch abfallende Wärme vorgewärmt wurde. Sie finden sich in verschiedenem Grade der Reinheit; sehr unrein sind diejenigen, welche sich in den Klärkästen für Rohsodalauge absetzen, da sie naturgemäss sehr verunreinigt sind durch die in der Rohsodalauge ursprünglich suspendirten Theilchen Rohsodarückstand, ferner durch Schwefeleisen und Eisenoxyd von dem Material der Klärkästen herrührend; reiner sind die Krystalle, welche sich aus der durch längeres Stehen geklärten Rohsodalauge in den Rohrleitungen und Pumpen absetzen, ferner diejenigen, welche sich in den zum Carbonisationsthurme gehörenden Pumpen absetzen. Da der Kalkgehalt der Rohsodalauge ein sehr geringer ist (0,08 Grm. CaO in 1 Liter Lauge) und da von dieser geringen Menge sich nur ein Bruchtheil in Krystallen absetzt, so sind zur Bildung der Krystalle grosse Mengen Rohsodalauge und längere Zeiträume erforderlich gewesen; das Ausscheiden der Krystalle scheint theils durch geringere Löslichkeit bei geringerer Temperatur (in den Röhren), theils durch Erschütterung zu erfolgen (in den Pumpen). Ob auch die Umwandlung des Aetznatrons in kohlensaures Natrium die Löslichkeit des Kalkes verringert, worauf

1) Chem. Industrie 1881 p. 75.

das Absetzen der Krystalle in der Pumpe für zum Theil carbonisirte Lauge hindeuten könnte, ist nicht erwiesen.

Die Verbindung von $Na_2CO_3.CaCO_3.5H_2O$, welche sich in der Sodafabrikation unter günstigen Umständen in Form von Krystallen ausscheidet, wird sich in nicht auffallender Form in dem Rohsodarückstande und in dem Kalkschlamm vom Kausticiren der Sodalauge vorfinden und wird einen Theil des Natronverlustes verursachen. Analog der Beobachtung, dass beim Kausticiren von Sodalauge die Natronverluste durch Bildung einer Kalk-Natronverbindung um so grösser werden, je weniger verdünnt die Sodalauge angewendet wird, kann man annehmen, dass die Bildung des Gay-Lussits bei dem Auslaugungsprocesse durch Einwirkung des in der Rohsoda enthaltenen Aetzkalkes auf die Rohsodalauge hauptsächlich so lange stattfindet, als die abfliessende Rohsodalauge concentrirt ist. In der Rohsoda selbst ist natürlich die Existenz der wasserhaltigen Verbindung $Na_2CO_3.CaCO_3.5H_2O$ unmöglich; diese Verbindung kann erst durch Einwirkung des Wassers auf die Bestandtheile der Rohsoda entstehen. Die Krystalle von $Na_2CO_3.CaCO_3.5H_2O$ werden von kaltem Wasser langsam, von heissem Wasser schneller zerlegt; sie werden von aussen nach innen undurchsichtig weiss, während kohlensaures Natron in Lösung geht; eine völlige Lösung der Krystalle in Wasser gelang nicht. Die von verschiedener Seite beobachtete Thatsache, dass das unlösliche Natron sowohl des Rohsodarückstandes, als des beim Kausticiren von Sodalaugen verbleibenden Kalkrückstandes zum Theil löslich werden kann, sowohl durch Kochen, als durch längere Einwirkung von kaltem Wasser, dürfte auf die Zersetzbarkeit der Verbindung $Na_2CO_3.CaCO_3.5H_2O$ zurückzuführen sein.

Aus dem von Heinr. Rose[1]) über das Verhalten der wasserfreien Kalknatronverbindung Gesagten scheint eine bekannte Erscheinung bei dem Rohsodaschmelzprocesse und bei der Auslaugung der Rohsoda erklärt werden zu können. Wird nämlich eine normal geschmolzene Rohsodaschmelze, welche eine gut auslaugbare Rohsoda geben würde, im Schmelzofen etwas überhitzt, so wird die Masse leichtflüssig. Die erkaltete Schmelze zeigt nicht, wie die normale, ein amorphes, sondern ein krystallinisches Gefüge; sie klingt hell, wenn sie zerschlagen wird, während gut geschmolzene Rohsoda, wenn sie zerschlagen wird, dumpf tönt. Die überhitzte Rohsoda laugt sich schwerer aus als die normale. Diese Punkte erklären sich, wenn man annimmt, dass bei der überhitzten Rohsoda fertig gebildetes kohlensaures Natron sich mit überschüssigem kohlensaurem Kalk zu leichtflüssigem Kalk-Natroncarbonat vereinigt, welches beim Erkalten krystallinische Structur zeigt und sich schwerer auslaugt als ein nicht zusammengeschmolzenes Gemisch beider Carbonate. Wird die etwas überhitzte Rohsoda im Schmelzofen noch stärker überhitzt, so wird die erhaltene Rohsoda roth, die daraus entstehende Roh-

1) Poggend. Ann. 39 p. 609.

sodalauge enthält dann viel Schwefelnatrium; diese rothe Rohsoda klingt ebenfalls beim Zerschlagen und löst sich noch schwieriger als die weniger überhitzte. Wenn die hier versuchte Erklärung richtig ist, so liegt die Temperatur, bei welcher nach dem Leblanc-Processe das kohlensaure Natron gebildet wird, etwas unter der Temperatur, bei welcher kohlensaurer Kalk mit kohlensaurem Natron zusammenschmilzt; es ist, um eine leicht auslaugbare Rohsoda zu erhalten, rathsam, die Temperatur der Schmelze nicht über den Schmelzpunkt des wasserfreien Natrium-Calciumcarbonates zu bringen; eine Ueberhitzung der Schmelze ist an der Structur der Rohsodabrode ersichtlich.

Denselben Gegenstand haben W. Smith und T. Liddle[1]) bearbeitet. Schon A. Wright (Jahresb. 1867 S. 186) fand, dass die Bildung von Natriumcalciumcarbonat einen grossen Theil des etwa 20 Proc. betragenden Gesammtverlustes an Na_2O darstellt, und zwar gehen von der Auslaugung verloren:

Unzersetztes Natriumsulfat	3,49 Proc.
Unlösliche Natriumverbindungen	5,44
Durch Verdampfung von Natriumverbindungen .	1,14

Während und nach der Auslaugung:

Lösliches Alkali in der Sammelgrube	3,61
Anderweitige Verluste	6,56
Gesammtverlust	20,24 Proc.

Durch besondere mit der Rohasche angestellte Auslaugeversuche zeigte Wright ferner, dass nach etwa 6stündigem Kochen mit Wasser die unlösliche Natriumverbindung zersetzt wurde. Bei gleicher Behandlung der in den Auslaugekästen erschöpften Massen konnten denselben nur 3,81 von den 5,08 Proc. vorhandenen unlöslichen Soda entzogen werden. Mit der Menge des Kalkes in der Schmelze wuchs auch die Menge des unlöslich werdenden Natrons, eine Beobachtung, welche auch von Scheurer-Kestner (Jahresb. 1873 S. 258) bestätigt wird. Bei den von den Verfassern hierüber angestellten Versuchen gab ein bei 60° eine Stunde lang mit Wasser behandelter Sodarückstand 0,22 Proc. Na_2O ab, während sich der Gesammtgehalt an Natron auf 2,4 Proc. belief. Eine andere Probe ergab 0,31 Proc. lösliches bei 2,22 Proc. Gesammtnatron. Dem beim Kausticiren des Natrons bleibenden Kalkschlamm liess sich durch Wasser noch 2,62 Natron entziehen, entsprechend 3,84 Proc. der trockenen Masse, während es in unlöslicher Form 2,5 bis 3 Proc. enthielt. Aus ihren umfassenden Versuchen schliessen die Verfasser, dass beim Kausticirungsprocess die im Kalkschlamme unlöslich bleibende Soda dem Fabrikationsprocesse nicht entzogen wird, wenn der Kalkschlamm bei der Herstellung der Sodamischung Verwendung findet, wogegen da, wo eine solche Verwendung ausgeschlossen ist, wie in Seifenfabriken, durch den Schlamm ein Verlust von etwa 7,5 Proc. Soda erwächst, bezogen auf den trockenen Schlamm. Wenn man bei der Her-

1) Chemic. News 42 p. 244; 43 p. 7.

stellung der Mischung von Rohsoda die zulässig geringste Menge von Kalk anwendet, so wird in dem nach dem Auswaschen erhaltenen unlöslichen Sodarückstande eine entsprechend geringere Menge Soda verloren gehen.

δ) Nach anderen Processen hergestellte Soda und Aetznatron.

E. J. Bevan und C. F. Cross[1]) untersuchten die Umwandlung des schwefelsauren Natriums in Hydrat. Unter den früheren Chemikern haben Delius, Achard, Scheele, Klaproth und Westrumb diese Zersetzung zur Herstellung der Soda, wenn auch nur oberflächlich, untersucht. Anthon machte i. J. 1840 genauere Beobachtungen, nach welchen die Reaction sich als eine begrenzte zeigte; i. J. 1852 wurde sie zum Gegenstand eines englischen Patentes von Claussen gemacht, welches aber erfolglos geblieben ist. Zunächst versuchte Hunter (Jahresb. 1866 S. 126), die Ausbeute an Soda durch erhöhten Druck zu vergrössern, indem er Lösungen des schwefelsauren Kalis und Natrons von 1,1 spec. Gew. mit überschüssigem Kalk zusammen bei 140 bis 160° und unter entsprechendem Druck erhitzte. Dieses Verfahren erwies sich ebenfalls als unbefriedigend. Hill hat die Zersetzung unter verschiedenen Bedingungen einer genaueren Prüfung unterworfen, erzielte aber in allen Fällen eine nur geringe Ausbeute. Kommt bei erhöhtem Druck (2 bis 20 Atm.) gleichzeitig niedrige Temperatur (0° bis —20°) in Anwendung, so wird nach Angabe von Tessié du Motay die Ausbeute bis auf 75 bis 80 Proc. der theoretischen vergrössert. Obgleich aber dieses Verfahren demselben patentirt worden ist, soll es ebenfalls ohne grossen Erfolg geblieben sein (vergl. Jahresb. 1880 S. 297). Aus den umfassenden Versuchen der Verf. folgt, dass die Grösse der durch die Gleichung $Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaSO_4$ oder $NaO,SO_3 + CaO,HO = NaO,HO + CaO,SO_3$ ausgedrückten Zersetzung von der Löslichkeit des $CaSO_4$ abhängt; wird diese mittels Alkohol vermindert, so kann die Ausbeute bis auf 55 Proc. der theoretischen gesteigert werden. Wie bei unvollständigen Zersetzungen im Allgemeinen, so kommt auch hier die Reactionsdauer in Betracht, weniger die Temperatur, bei welcher sie ausgeführt wird, und die Löslichkeit der zu zersetzenden Stoffe. Ohne merkbaren Einfluss ist die Ruhe oder Bewegung der Flüssigkeit. Bei obigen Versuchen war die Möglichkeit der Rückverwandlung des NaOH in Na_2SO_4 durch die Verdünnung der Flüssigkeiten ausgeschlossen; die oben dargestellten Verhältnisse derselben lassen aber die praktische Anwendung der Zersetzung als aussichtslos erscheinen.

E. Donath[2]) hat im käuflichen Aetznatron Arsen und Vanadin gefunden (vgl. Jahresb. 1865 S. 239). Seitdem das Aetz-

1) Dingl. Journ. 242 p. 137.
2) Dingl. Journ. 240 p. 318.

natron nicht mehr ausschliesslich aus Rohsoda und Kalk, sondern auch direkt aus der Rothlauge der Sodafabriken in bekannter Weise erzeugt wird, lässt die Beschaffenheit der käuflichen Präparate mitunter etwas zu wünschen übrig; nicht nur, dass der Gehalt an unwirksamen Bestandtheilen, Chloriden und Sulfaten, bisweilen beträchtlicher gestiegen ist, es wurde auch das Vorhandensein von Nitriten, von Cyan- und Rhodanverbindungen festgestellt (vgl. Jahresb. 1876 S. 342). Verf. hat nun in einer Probe von Aetznatron *(fusum in bacc.)* auch das Vorhandensein von Arsen und Vanadin nachweisen können. Das Vorkommen des letzteren ist nicht von Belang, das des Arsens immerhin nicht unbedenklich. Dasselbe rührt jedenfalls von der zur Sulfaterzeugung verwendeten Kammersäure her, vielleicht aber auch das Vanadin, da eine Abstammung desselben von den anderen Materialien, Steinsalz und Kalk, nicht wahrscheinlich (vgl. S. 271).

ε) *Sonstige Natriumverbindungen.*

Wasserglas. F. G. Sponnagel in Berlin (D. R. P. Nr. 14,182) will wässerige Wasserglaslösung in einem mit Rührwerk versehenen verschlossenen Gefässe mit 10 Proc. Aether innig mischen. Das ausgeschiedene Silicat wird gepresst und getrocknet. — Nach C. A. Propfe und Comp. in Hamburg (D. R. P. Nr. 12,732) wird das flüssige Wasserglas mit der zur Fällung nöthigen Menge Spiritus versetzt, das ausgeschiedene Silicat, welches durch Abheben oder Abpressen von den aus Wasser und Spiritus bestehenden Flüssigkeiten getrennt wird, kommt dann als solches in Presskuchen oder zweckentsprechend zerkleinert in den Handel.

Unterschwefligsaures Natrium. Nach A. Bernthsen[1]) kommt dem unterschwefligsauren oder hydroschwefligsauren Natrium die Formel $Na_2S_2O_4$ zu. Seine Bildung wird nunmehr durch folgende Formel ausgedrückt: $Zn + 4 NaHSO_3 = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2 H_2O$. Derselbe[2]) hält dann, entgegen den Ausführungen Schützenberger's[3]) an seiner früheren Formel $Na_2S_2O_4$ oder NaO,S_2O_3 für das unterschwefligsaure Natrium fest. Man erhält nach den Vorschriften von Schützenberger und R. Wagner (Jahresbericht 1877 S. 303) kein reines unterschwefligsaures Natrium, weil das schwefligsaure Salz und die grosse Zinkmenge nicht zu entfernen sind und weil das feuchte Salz rasch in Thiosulfat, $Na_2S_2O_3$ oder NaO,S_2O_2 (das frühere unterschwefligsaure Natrium), übergeht. Nach der Gleichung: $Zn + 4 NaHSO_3 + ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2 H_3O$ bleibt die Hälfte der schwefligen Säure bei der Reaction unangegriffen. In der Hoffnung, durch allmählichen Salzsäure- oder Essigsäurezusatz auch das Na_2SO_3 wieder in $NaHSO_3$ überzuführen und so

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 438.
2) Liebig's Annal. 208 p. 142.
3) Compt. rend. 92 p. 875.

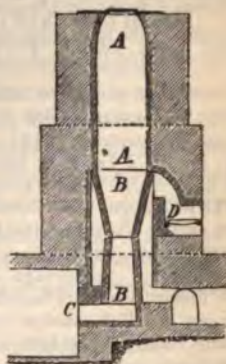
die Reaction nach der Gleichung: $Zn + 2HCl + 2NaHSO_3 = ZnCl_2 + 2H_2O + Na_2S_2O_4$ verlaufen zu lassen (wobei nur $Na_2S_2O_4$ durch Alkohol gefällt werden sollte), wurde zu einem Gemisch von Disulfitlösung und Zinkstaub durch einen Tropftrichter langsam die erforderliche Menge HCl zugegeben. Erst gegen Schluss trübte sich die Flüssigkeit durch Schwefelausscheidung und Geruch nach H_2S trat auf. Indess wurde so der gewünschte Zweck nicht erreicht; das durch Alkohol gefällte Präparat enthielt 19,04 Proc. Zink und nur 6,6 Proc. $Na_2S_2O_4$. Nicht besser fiel der Versuch aus, die schwefligsauren Verbindungen mit Kalkmilch niederzuschlagen. Bezüglich der angewendeten analytischen Methoden muss auf die Quelle verwiesen werden.

Chlor.

Leitet man zur Gewinnung trockner Salzsäure nach E. Solvay in Brüssel (D. R. P. Nr. 14,432) ein Gemisch von Salzsäure, Wasserdampf und anderen Gasen in eine concentrirte Chlorcalciumlösung, so hält diese Salzsäure und Wasser zurück, um dann beim nachfolgenden Erwärmen lediglich trocknen Chlorwasserstoff abzugeben. Bei passender Temperatur hält die durch Zusatz von festem Chlorcalcium in gehöriger Concentration erhaltene Lösung nur das Wasser zurück, absorbirt aber nicht das auf diese Weise getrocknete Salzsäuregas. Löst man in der käuflichen Salzsäure Chlorcalcium, so erhält man beim Erwärmen ebenfalls trocknen Chlorwasserstoff.

Nach einem weiteren Vorschlage will Solvay (*D. R. P. Nr. 13,528) Chlor und Salzsäure aus Chlorcalcium herstellen durch Erhitzen desselben mit Kieselsäure oder Thonerdesilicaten und Ueberleiten von Luft oder Wasserdampf. Der Zersetzungsschacht *A* (Fig. 55) des hierzu erforderlichen gemauerten oder gusseisernen Thurmes läuft nach unten in den direkt von der Feuerung *D* erhitzten engeren Theil *B* aus, in welchem sich die bereits entgasten Rückstände sammeln, um bei *C* ausgezogen zu werden. Die in *B* eintretende Luft oder der Wasserdampf werden hier auf eine hohe Temperatur erhitzt und unterstützen dann im Schacht *A* die Zersetzung. Der erhaltene Rückstand soll mit Thon und Kalk in passenden Verhältnissen gemischt zu Cement verarbeitet werden.

Fig. 55.



Nach J. Townsend in Stassfurt (D. R. P. Nr. 12,885) wird eine erhitzte Chlormagnesiumlösung von 40 bis 50° B. mit etwa 10 Proc. Manganoxyd gemischt und der Einwirkung von erhitzter Luft ausgesetzt, wodurch sich Chlor entwickelt, welches in bekannter Weise

nutzbar gemacht werden kann. Das Verfahren wird erleichtert durch Hinzufügung von 25 bis 50 Proc. Chlorcalcium.

Ch. Jetzler[1]) hat einige Proben Weldonschlamm untersucht.

I.		II.	
50,81	MnO_2	65,88	MnO_2
10,58	CaO an MnO_2	6,36	CaO an MnO_2
3,60	MnO	12,53	MnO
7,84	CaO an CO_2	4,11	CaO an CO_2
3,64	MgO an CO_2	3,23	CO_2
10,16	CO_2	4,87	H_2O
8,78	H_2O	3,02	SiO_2,Fe_2O_3,Al_2O_3,MgO und Verl.
4,59	SiO_2,Fe_2O_3,Al_2O_3 u. Verl.	100,00	
100,00			

III.		IV.	
59,33	MnO	66,12	MnO_2
10,32	CaO an MnO_2	8,12	CaO
6,83	MnO	9,06	MnO
2,56	CaO an CO_2	0,85	CO_2
0,47	MgO an CO_2	5,08	MgO
2,53	CO_2	8,31	H_2O
1,62	SiO_2	2,04	Fe_2O_3 und Al_2O_3
13,96	H_2O	0,42	Differenz und Unlösliches
2,38	Al_2O_3,Fe_2O_3 und Verlust	100,00	
100,00			

Die Analyse I entspricht einem Regenerationsprodukt, welches mit schlecht gelöschtem Kalke erhalten wurde, so dass darin leicht Kalkkörner sichtbar waren; Analyse II einem im Laboratorium bei hoher Temperatur dargestellten, III einem in einer Fabrik am Tyne hergestellten Weldonschlamm und IV einem mit dolomitischem Kalk gewonnenen. Jetzler glaubt daraus schliessen zu sollen, dass die gefundenen Mengen MnO_2 nicht blos durch die Existenz von Oxydationsstufen $CaO.2\,MnO_2$ und Mn_3O_5 zu erklären seien.

Das Braunsteinregenerationsverfahren von Weldon wird auch von J. Post[2]) besprochen. G. Lunge[3]) bemerkt dazu,

1) Dingl. Journ. 239 p. 74.

2) Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1881 p. 297; Post behauptet p. 299: „In dem vor kurzem erschienenen Bande des jetzt von Dr. Ferd. Fischer herausgegebenen Wagner'schen Jahresberichtes ist über meine neuere Untersuchung (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XIII p. 53) gar nicht referirt, sehr ausführlich dagegen über den Angriff auf den ersten Theil meiner Arbeit von Lunge, während meine Erwiderungen auf diese Kritik (in Dinglers polyt. Journal und in Chemical News) nicht einmal Erwähnung, geschweige denn eine Wiedergabe gefunden haben." — Da Post mir diesen Vorwurf bereits vor Abfassung obiger Bemerkung in den Verhandlungen brieflich machte und ich ihn sofort auf seinen Irrthum aufmerksam gemacht habe, so ist mir der Zweck seiner wiederholten Behauptung, dass seine Erwiderungen auf Lunge's Kritik nicht einmal Erwähnung gefunden hätten, völlig unverständlich. Seite 317 Zeile 5 v. u. ist ausdrücklich auf Dingl. polyt. Journ. 236 p. 225 und 235 verwiesen. Die Wiedergabe derselben unterblieb, weil ich sie derselben nicht werth hielt; übrigens veranlasst mich Post's sonderbare Bemerkung Lunge's Schlussurtheil in dieser Sache ausführlicher folgen zu lassen. Ferd. Fischer.

3) Dingl. Journ. 242 p. 371.

dass bei dieser ganzen Sache, trotz des grossen Umfanges einiger der betreffenden Aufsätze, eine zu unbedeutende wissenschaftliche und praktische Ausbeute herausgekommen ist, um eine Fortsetzung der Auseinandersetzungen lohnend erscheinen zu lassen; dass ferner Post allmählich seinen Standpunkt verrückt und alles Wesentliche, was Lunge (Jahresber. 1880 S. 317) bestritten hatte, mit mehr oder weniger deutlichen Worten aufgegeben hat. Lunge will nicht weiter auf die völlige Unhaltbarkeit der Post'schen Erklärung des Weldonprocesses und seiner Verbesserungsvorschläge zu denselben eingehen, sondern sich nur auf die analytischen Methoden beschränken. Da Post mit der Eisenvitriol-Chamäleon-Methode um 10 Proc. höhere Resultate als mit der Bunsen'schen Methode fand, angeblich in Folge der störenden Wirkung der von KCl stammenden freien Salzsäure bei der Chamäleontitrirung, so musste, wenn er dabei kein Versehen begangen hatte, die von Lunge angegebene und in vielen Fabriken seither befolgte Methode der MnO_2-Bestimmung im Weldonschlamm falsch sein, weil auch dabei sehr grosse Mengen von freier HCl (herrührend von $CaCl_2$) vorhanden sind. Durch seine Untersuchung über diesen Gegenstand hat Lunge erwiesen, dass durchaus identische Resultate nach seiner, Weldon's und Bunsen's Methode erhalten werden und mithin Post's Angaben irrig sein mussten. Er hat sie auch nicht mehr aufrecht erhalten und dabei wird es wohl um so mehr bleiben, als Cl. Zimmermann (S. 6) nachgewiesen hat, dass gerade bei Anwesenheit von Mangansalzen die Chamäleontitrirung selbst bei Gegenwart von viel HCl genau ist. Wenn ferner, wie Post in seinen ersten Veröffentlichungen so bestimmt behauptet, der Weldonschlamm nur ein Gemenge von MnO_2 mit kleinen Mengen von Calcium- und Alkaliverbindungen, wahrscheinlich den Carbonaten, war, so musste die von Weldon angegebene und von Lunge bis auf Verbesserungen in Einzelheiten angenommene und empfohlene Methode zur Bestimmung der „Basis" schon darum grundfalsch sein, weil es gar keine solche „Basis" giebt. Hieraus entwickelte sich naturgemäss eine Auseinandersetzung darüber, ob dem Mangandioxyd überhaupt saure Eigenschaften zukommen, was im Gegensatz zu so gut wie sämmtlichen anderen Chemikern, welche über diesen Gegenstand gearbeitet hatten, von Post auf Grund seiner Arbeiten geläugnet wurde und was den Kernpunkt seiner früheren Veröffentlichungen ausmacht. Diesen Standpunkt hat aber Post in seiner letzten Veröffentlichung (a. a. O. S. 327) aufgegeben und ist mithin auch der zweite Streitpunkt dahingefallen.

Der Umstand, dass Post selbst in allen wesentlichen Punkten (nicht nur den eben berührten) von seinen früheren Behauptungen zurückgegangen ist, wird freilich dadurch verdeckt, dass der grössere Theil seiner späteren Arbeiten sich mit einem verhältnissmässig sehr unbedeutenden Nebenpunkte beschäftigt, nämlich, ob die wirkliche „Basis" des Weldonschlammes, nach Abzug der Carbonate u. dgl., auf weniger als

0,5 herabgehen könne, d. h. ob im Weldonschlamm keine sauren Salze als $RO,2MnO_2$ vorkommen. Lunge hatte 0,5 stets nur als ein empirisches Minimum von Basis in ungezählten Tausenden von Analysen von Weldonschlamm hingestellt, als Argument gegenüber dem Abläugnen der Existenz einer solchen Basis überhaupt von Seiten Post's; aber nie behauptet, dass nicht Verbindungen von MnO_2 mit weniger Basis vorkommen, wie sie von Rammelsberg, Gorgeu, Stingl und Morawski, Wright und Menken, van Bemmelen u. A. dargestellt worden sind. Er hat darauf hingewiesen, dass die sämmtlichen mühevollen Analysen von Post, welche sich auf gewaschenen Weldonschlamm beziehen, für die Beurtheilung dieser Frage werthlos sind, weil sich der Schlamm dabei zersetzen kann, was Bemmelen[1]) bestätigt, und dass die einzige Analyse, welche Post mit ungewaschenem Schlamm angestellt hat, mehr als genügend Basis (nämlich 0,6) für die Formel $RO,2MnO_2$ ergiebt. Auch die Analysen in seinen neuesten Arbeiten sind wieder mit gewaschenem Schlamm angestellt und daher ebenso wenig entscheidend als die früheren, um so mehr, als sie nicht mit wirklichem Weldonschlamm, sondern mit „synthetischen“ Produkten angestellt wurden, d. h. mit Erzeugnissen kleiner Laboratoriumsversuche, welche das Verfahren im Grossen durchaus nicht nachahmen können, wie Weldon zu seinem Schaden erfahren hat. Es verbleibt als einziger neuer Beweisgrund, dass man in Dieuze nach dem bekannten analytischen Verfahren öfter nur 0,5 Basis gefunden habe, wonach in Wirklichkeit die Basis doch geringer sein müsse wegen der Carbonate. Nun hat Lunge aber früher gezeigt, dass diese selbst bei schlechten Schlämmen, mit Kohlensäure haltigem Kalk gemacht, erst einen Fehler in der zweiten Decimale verursachen, und kann die Abweichung der Analyse desselben Schlammes von Seiten zweier Chemiker leicht mehr als diesen Betrag ausmachen, da die fragliche Operation keineswegs eine sehr scharfe ist. Welche Rolle die einzelnen Metalloxyde in der „Basis“ spielen, wissen wir jetzt so wenig als früher. Es ist mithin auch jetzt noch sehr fraglich, ob man im Grossbetrieb wirklich Schlämme mit weniger als 0,5 wirklicher Basis bekommt; wäre es selbst so, so wäre dies eine sehr unbedeutende Sache, um so mehr, als es selbst nach Post nur ganz ausnahmsweise vorkommt, gegenüber der Thatsache, dass überhaupt ein erheblicher Betrag an Basis stets vorhanden und für die Manganregeneration unbedingt nöthig ist. Die Erkenntniss hiervon ist gerade der Grundstein von Weldon's Erfindung und gerade diese Thatsache war früher von Post schlechtweg geläugnet worden. Hier, wie übrigens auch in allen anderen irgend wesentlichen Stücken, hat aber Post die Frage der Braunstein-Regenerirung da gelassen, wo er sie gefunden hat.

Zur Herstellung von Chlorkalk formt E. Solvay in Brüssel (Engl. P. 1880 Nr. 839) gelöschten Kalk zu kleinen Kugeln,

1) Journ. für prakt. Chemie 23 p. 347 und 379.

mit denen er einen Cylinder füllt, in welchen das Chlorgas unten eintritt.

H. Schäppi[1]) hat die Untersuchungen von Lunge (Jahresbericht 1880 S. 309) über den Chlorkalk fortgesetzt.

Bei der Chlorirung des Kalkes ist der Wassergehalt des letzteren von sehr wesentlichem Einfluss; es existiren aber darüber die verschiedensten Ansichten. So behaupten Graham und später Tschigianjanz, Frike und Reimer (Jahresber. 1869 S. 208), ein wasserfreies Kalkhydrat sei nicht chlorirungsfähig. Göpner (Jahresber. 1873 S. 275, 1874 S. 325) findet einen Ueberschuss von 8 Proc. am günstigsten, aber keineswegs genügend; er lasse sich aber, ohne anderweitige Uebelstände hervorzurufen, nicht leicht vergrössern. Göpner behauptet weiter, er könne beim Behandeln von 38 Proc. Chlorkalk mit feuchtem warmem Chlor das bleichende Chlor bis auf 42 Proc. steigern. Richters und Junker (Jahresber. 1874 S. 325) empfehlen einen Wasserüberschuss von 1 bis 2 Proc., Davis (Jahresbericht 1873 S. 280) empfiehlt 3 bis 4 Proc., Kopfer (Jahresbericht 1875 S. 442) erhält schon Chlorkalk beim Chloriren von unvollständig gelöschtem Kalk. Weitere Widersprüche existiren in Bezug auf die Temperatur der Chlorirung; Scheurer-Kestner (Jahresbericht 1868 S. 216) findet als Maximaltemperatur bei einem normalen Processe 55°, Hurter 40°, Gmelin 18° und Bobierre (Jahresbericht 1868 S. 213) 50°. Aus den bereits mitgetheilten Versuchen (Jahresber. 1880 S. 309) über den Einfluss des Wassergehaltes auf die Darstellung von Chlorkalk folgt dagegen: Dass die Angabe, ein völlig trockenes Kalkhydrat lasse sich nicht chloriren, unrichtig ist, da sich schon ein unvollständig gelöschter Kalk, der doch vollkommen trocken sein muss, chloriren lässt. Aetzkalk enthaltendes Kalkhydrat nimmt viel mehr Chlor auf, als man annehmen dürfte, wenn man den nicht gelöschten Kalk als blosses inactives Gemengtheil betrachten würde. Spätere Versuche machen es sehr wahrscheinlich, dass dem Chlorkalk blos $1/2$ Mol. Hydratwasser zugetheilt werden darf, womit sich dann die relativ grosse Chloraufnahme sehr leicht erklärt: $2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = (2\,CaO\,Cl_2 + H_2O) + H_2O$ (oder $2\,CaO,HO + 2\,Cl = (2\,CaOCl + HO) + HO$) und $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ (oder $CaO + HO = CaO,HO$). Es ist nicht gelungen, einen völlig wasserfreien Aetzkalk zu chloriren, was für Göpner's Formel grossen Werth gehabt hätte, so aber nur gegen dieselbe sprechen kann. Ohne Schwierigkeit lässt sich ein Chlorkalk von 42 bis 43 Proc. bleich. Chlor erhalten, wodurch jede Formel, die diesen Gehalt als ausnahmsweisen behandeln muss, unhaltbar wird. Der stärkste Chlorkalk lässt

1) Beiträge zur Bildung und Constitution des Bleichkalkes. Inaugural-Dissertation (Zürich 1881). Da diese Arbeit nicht leicht zugänglich ist, so folgt ein ausführlicher Auszug derselben (mit gef. Erlaubniss des Herrn Prof. Lunge, in dessen Laboratorium die Untersuchungen gemacht wurden).

sich bei trockenem Chlor mit einem Kalkhydrat bereiten, welches 2 bis 4 Proc. Wasserüberschuss hat; bei feuchtem unvollkommen getrocknetem Chlor ist ein geringerer Ueberschuss von 1 bis 2 Proc. am günstigsten. Ein einmal fertiger Chlorkalk lässt sich durch keine Mittel weiter chloriren, selbst nicht mit durch Wasser von 40 bis 60° geleitetem Chlor; es ist anzunehmen, dass, wenn allenfalls solche Fälle vorgekommen sind, mit unvollständig chlorirtem Kalk gearbeitet wurde, der z. B. nach beendetem Chloriren nicht einige Zeit noch der Wirkung des Chlors ausgesetzt war. Für diese Erklärung stimmen die Resultate der betreffenden Fälle in sofern, als das bleichende Chlor im besten Falle um 4 Proc. gesteigert werden konnte, eine Zunahme, die etwa derjenigen entsprechen dürfte, die beim Stehen mit Chlor statt hat. Beim Behandeln von fertigem Chlorkalk mit durch Wasser von 40 bis 60° geleitetem Chlor fand nie eine Zunahme, eher eine Abnahme des bleichenden Chlors statt. Die Bildung von Chlorcalcium, für die Göpner, Richters und Junker eine Menge Quellen angegeben haben, ist bei einem guten Chlorkalk sehr unbedeutend, wie einige Analysen am besten zeigen können: Chlorkalk aus Kalk mit 27,8 Proc. Wasser

bleich. Chlor	Gesammt-Chlor
43,06	43,31
43,13	43,42
42,83	43,34

Es ist daraus wohl mit Bestimmtheit ersichtlich, dass das wenige Chlorcalcium, welches sich bei der Chlorirung bildet, einer oder einigen Nebenreactionen zuzuschreiben ist; jedenfalls darf man für diese Frage nicht einen beliebigen Chlorkalk zu Rathe ziehen, sondern nur einen solchen, der einen Maximalgehalt an bleich. Chlor aufweist. In der Literatur sind Fälle erwähnt, bei denen ein Kalkhydrat nicht chlorirt werden konnte; Schäppi ist dies nie vorgekommen.

Zur Prüfung des Einflusses der Temperatur auf die Chlorkalkbildung wurden ebenfalls getrennte Versuchreihen mit vollkommen trockenem und bimsteintrockenem Chlor angestellt. Zu den Chlorirungen wurde ein dünnwandiger Kolben mit möglichst flachem Boden benutzt, der bis an den Hals in ein Wasserbad gestellt und so auf höhere Temperaturen gebracht werden konnte. Bei den Versuchen wurde so verfahren, dass das Kalkhydrat erst etwa 10 Minuten im Bade stehen und dessen Temperatur annehmen musste, bevor das Chlor eingeleitet wurde. Dieses wurde dann eine Stunde lang eingeleitet und 4 bis 5 Stunden bei der betreffenden Temperatur über dem Kalk stehen gelassen. Dann wurde das überschüssige Chlor abgelassen und der Chlorkalk, nach dem Erkalten analysirt. Temperaturen über 100° wurden mit einem $CaCl_2$-bade erreicht; alle Versuche wurden mit einem Kalkhydrate von 28,33 Proc. Gesammtwassergehalt ausgeführt.

I. Trockenes Chlor.

peratur des Wasserbades	bleich. Chlor	Gesammt-Chlor
10°	41,9—42,4	—
45°	42,42—42,88	—
53—54°	41,18	—
58—60°	40,55	—
65°	36,74	—
80°	29,11	—
100°	13,66	14,05
120°	9,94	34,15
145°	1,69	2,93

len Versuchen bei höherer Temperatur wurde Anfangs immer
e Wasser frei, welches sich am oberen Theile des Kolbens
e und vom Chlorstrom nicht vollständig mitgerissen werden
Wurde der Kolben nach beendetem Chloriren und Entleeren
verschlossen und einige Stunden stehen gelassen, so wurde
r vom Chlorkalk wieder vollständig aufgenommen. Durch
bei 80° und darüber wurde gefunden, dass die geringste ab-
Versuchsbedingung eine starke Schwankung im bleich. Chlor-
s Chlorkalkes veranlasste, wie folgende unter möglichster
ng derselben Versuchsbedingungen ausgeführte Chlorirungen

bei 100° 13,66 Proc. bleich. Chlor
32,83 " " "
8,82 " " "

II. Bimsteintrockenes Chlor.

Temperatur des Wasserbades	bleich. Chlor
—17° (Eis und HCl)	2,3
0° (2 Stunden)	19,88
7°	33,24
21°	35,50
21°	39,50
30°	40,10
40°	41,18
45°	40,50
50°	41,52
60°	39,40
90°	4,26

st somit unrichtig, dass bei 0° Kalkhydrat kein Chlor auf-
ann, da nach zweistündigem Einleiten von Chlor schon ein
hlorkalk entstand und da selbst unter 0° noch ein solcher,
noch sehr schwacher entsteht. Mit trockenem Chlor ist für
ption die Temperatur 10 bis 16°, mit feuchtem 20 bis 60° am
n; am besten scheint in jedem Falle 40 bis 45° zu sein. Zur
ler Frage, welcher Chlorkalk sich besser hält, der bei niedriger
bei höherer Temperatur bereitete, wurden 4 Chlorkalksorten
aufbewahrt und dann wieder analysirt und gefunden, dass ein
nem Chlor bei

10° bereiteter	Chlorkalk	von	42,4	auf	40,5
45° „	„	„	42,4	„	38,7
55° „	„	„	41,2	„	39,1
60° „	„	„	40,6	„	36,6

in seinem bleich. Chlorgehalte sinkt. Es ist also nur der bei 60° bereitete ausnahmsweise stark gesunken; die andern stellen sich ungefähr gleich. Dies Resultat stimmt zu der Behauptung von Scheurer-Kestner, Bobierre u. s. w., dass 50° als Maximaltemperatur für ein dauernd günstiges Produkt angesehen werden müsse; folglich ist die von anderen Forschern ausgesprochene und ganz allgemein in den chemischen Fabriken angenommene Ansicht, wonach man nicht über 20 bis 30° bei der Darstellung von Chlorkalk gehen soll, als irrig zu bezeichnen.

Wesen des flockigen Rückstandes vom Auflösen von Chlorkalk. Alle Chemiker, welche je über Chlorkalk arbeiteten, sind darüber einig, dass in diesem immer überschüssiges Kalkhydrat vorhanden ist. Beim Auflösen von Chlorkalk in Wasser entsteht eine Milch durch Abscheidung des Kalkhydrates und zwar sammeln sich die Kalkhydrattheilchen binnen Kurzem zu Flocken, die aussehen, als ob sie eben aus einer Verbindung ausgeschieden worden wären. Göpner (Jahresber. 1874 S. 325) stellt sich vor, das im Chlorkalk vorhandene $CaCl_2$ umhülle einen Theil des $Ca(OH)_2$ und entziehe es der Einwirkung des Chlores. Richters und Junker (Jahresber. 1874 S. 325) suchen den Grund in der Hygroscopicität der Verbindung $CaOCl_2$, die einem Theil des $Ca(OH)_2$ das zur Absorption nöthige überschüssige Wasser entziehe und es chlorirungsunfähig mache. Sie halten sich an eine frühere Arbeit von Tschigianjanz, Frike und Reimer (Jahresber. 1869 S. 208), wo ein wasserfreies Kalkhydrat als von Chlor unangreifbar erklärt wird. Beide Theorien sind widerlegt. Göpner's dadurch, dass das Chlorcalcium auf ein Minimum von 0,2 Proc. sinken und dann unmöglich einen Theil des Kalkhydrates vor dem Chlor schützen kann. Richters' und Junker's Ansicht wurde von Kopfer widerlegt durch einen Versuch, bei dem schon ein unvollständig gelöschter Kalk chlorirt wird, wo die Hygroscopicität der Verbindung $CaOCl_2$ (oder *CaOCl*) keinen Einfluss haben konnte. Stahlschmidt und Kolb schliessen das $Ca(OH)_2$ (oder *CaOHO*) in ihre Formeln ein; diese Erklärung muss wegfallen, da beide Formeln unhaltbar sind, wie wir sehen werden. Bolley und später Wolters (Jahresber. 1874 S. 423, 1876 S. 423) gaben die natürlichste Erklärung, indem sie das stete Vorhandensein von $Ca(OH)_2$ einer mechanischen Umhüllung durch die entstandene Verbindung $CaOCl_2$ zuschreiben. (Umhüllungstheorie.)

100 bis 150 Grm. Chlorkalk wurden mit etwa dem zehnfachen an Wasser angerührt, durch rasches Decantiren möglichst vom sandigen Rückstand getrennt, an der Pumpe mit Platin und Asbestconus unter möglichstem Luftabschluss filtrirt und lange mit Wasser ausgewaschen,

was aber von bleich. Verbindung nicht reinigte, selbst nicht bei viermaligem Auswaschen mit heissem Wasser. Der so erhaltene Rückstand gab mit Jodkalium-Stärkepapier noch starke Reaction, wurde aber doch über Schwefelsäure vollständig getrocknet, analysirt und zeigte:

bleich. Chlor	2,99
Gesammtchlor	2,83
CaO	63,42
Al_2O_3, Fe_2O_3	1,00
CO_2 (direkt)	12,23
Wasser, als Hydrat	14,42
Wasser, frei	5,42

Das Wasser, Hydratwasser und freies, wurde direkt bestimmt durch Erhitzen einer abgewogenen Menge des Rückstandes im Platinschiffchen in einer schwerschmelzbaren Röhre, aus der ein trockener Luftstrom das entweichende Wasser in ein Chlorcalciumrohr sog. Bei 120° wurde das freie Wasser und bei der stärksten Hitze, die mit dem Breitbrenner erreicht werden konnte, bei der das Glas schon weich wurde, das Hydratwasser bestimmt. Die Kohlensäure wurde im Fresenius'schen Apparate direkt bestimmt. Die Analyse des Rückstandes ergiebt, dass alles darin vorhandene Chlor bleichendes ist, wie aus der ausgerechneten Analyse besser ersichtlich:

$Ca(OH)_2$	59,28
$CaCO_3$	27,81
$CaOCl_2$	5,98
H_2O	5,42
Al_2O_3, Fe_2O_3	1,00

Beim Lösen von Chlorkalk in Wasser ist das Unlösliche somit zum grössten Theil $Ca(OH)_2$. Das $CaCO_3$ (oder *CaO, CO₂*) mag zum grösseren Theil während der langen Versuchszeit durch Einwirkung der Luft-Kohlensäure aus Hydrat gebildet worden sein. Einen weiteren Beweis für das Vorkommen von Calciumhydrat im Chlorkalk ergiebt die Analyse desselben. Natürlich kann man sich dabei auch nur auf die Analyse eines guten Chlorkalkes verlassen:

CaO	39,89	entspr.	$2CaOCl_2 + H_2O$	82,65
bleich. Chlor	43,13		$CaCO_3$	0,95
Cl als $CaCl_2$	0,29		$CaCl_2$	0,44
H_2O (direkt)	17,—		$Ca(OH)_2$	6,80
CO_2 (direkt)	0,42		H_2O (frei)	9,82
				100,66

Es sind also nur 6,8 Proc. $Ca(OH)_2$ vorhanden, die man sich nach Bolley's Umhüllungstheorie unverändert geblieben denken kann. Dass die 6,8 Proc. nicht zur chemischen Formel gehören, scheint schon aus der kleinen Menge hervorzugehen.

Um über die Menge des Kalkhydrates, das nicht in Lösung gehen kann, einen Anhaltspunkt zu haben, wurden filtrirte und unfiltrirte Lösungen auf Kalk untersucht, indem erst durch Kochen mit Ammoniak die bleichende Verbindung zerstört und nach Ansäuren mit Salzsäure

zur vollständigen Lösung mit Ammoniak und Ammoniumoxalat gef wurde. Verwendet wurden von einer Lösung von 5 Grm. in 250 Kub centim. je 50 Kubikcentim., also 1 Grm. und gefunden:

CaO in der filtrirten Lösung . .	38,22 und 38,12 Proc.
CaO in der unfiltrirten Lösung .	39,63 und 39,70 Proc.

Es mag also 1,5 Proc. CaO als Hydrat unlöslich sein.

20 Grm. Chlorkalk wurden in 0,25 Liter Wasser gelöst, mittels Filterpumpe in ein Gefäss filtrirt, das ebenfalls genau auf 0,25 L geaicht war, und möglichst gut abgesaugt. Das Filtrat musste um so Kubikcentimeter weniger messen, als das Volum des flockigen Nie schlages betrug; setzte man also mit einer Bürette das Fehlende Wasser zu, so musste man in dem verbrauchten Wasser ein Maass ha für das Volum des Niederschlages. Es wurde im Filtrat auf bleiche Chlor geprüft, natürlich unter Berücksichtigung des zugesetzten Was Auch im Rückstande wurde das bleichende Chlor in Gesammtm bestimmt. Der Rückstand enthielt immer mehr bleichendes Chlor, seinem Volum als Filtrat entsprach; zieht man das Volum des Kalke Rückstand noch ab, so hat man das Volum der aufgesogenen Flüssig dem allein das bleichende Chlor anzurechnen ist. Die Differenz zwis bleichendem Chlor im Rückstande und dem bleichenden Chlor, das ei gleichen Volum als Filtrat entspricht, wird damit noch grösser:

	I.	II.	III.
Der Rückstand enthält bleich. Chlor in Gramm:	0,2000	0,1900	0,0390
Dem Rückstande entspräche als Lösung:	0,1726	0,1840	0,0366
Volum des Rückstandes:	4,6 Kubikc.	5,6 Kubikc.	2,2 Kubi
Menge von Chlorkalk in ¼ Liter Wasser:	20 Grm.	20 Grm.	10 Grm.

Diese Versuche lassen eine unlösliche Chlorverbindung vermut welche, bei der Bildung durch eine Nebenreaction entstanden, d Wasser nur sehr langsam zersetzt werden kann.

20 Grm. Chlorkalk wurden auf 250 Kubikcentim. gebracht un der Pumpe filtrirt, dann mit je 250, bezieh. 100 Kubikcentim. Wa ausgewaschen und die jeweiligen Filtrate auf bleichendes Chlor tit bis diese zu wenig bleichend waren, um noch titrirt werden zu kön Die Resultate sind so angegeben, dass sie die Anzahl Kubikcentim. Zehntelnormal-Arsenlösung darstellen, welche nöthig gewesen wären, jedesmal 250 Kubikcentim. Filtrat zu titriren.

Kubikcentim.		
250	1. Filtrat	2250,—
250	1. Waschwasser . .	72,5
250	2. „ . .	8,5
250	3. „ . .	1,5
250	4. „ . .	0,2
250	5. „ . .	0,1
250	6. „ unter	0,1
Rückstand noch		0,7

Dasselbe nur mit je 100 Kubikcentim. ausgewaschen:

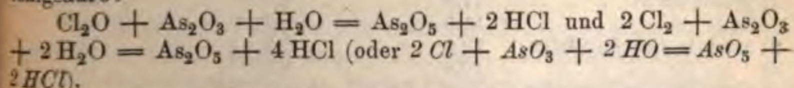
Kubikcentim.			
1) 250	1. Filtrat	. . . .	2200,—
2) 100	1. Waschwasser	. .	70,2
3) 100	2. „	. .	8,0
4) 100	3. „	. .	1,3
5) 100	4. „	. .	0,4
6) 100	5. „	. .	0,2
7) 100	6. „	. .	0,1
8) 100	7. „	unter	0,1
Für den Rückstand noch		.	0,8

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass immer mehr bleichende Verbindung in die Waschwasser geht, als dem Volum des Rückstandes entsprechend erwartet werden dürfte. Im Rückstande ist demnach eine kleine Menge einer von der löslichen verschiedenen bleichenden Verbindung vorhanden, wie auch folgender einfache Versuch bestätigt: Das bleichende Chlor wurde in filtrirten und unfiltrirten Chlorkalklösungen verschiedener Concentrationen bestimmt und gefunden, dass die Differenz der beiden Bestimmungen mit der Concentration wächst.

			filtrirt	unfiltrirt
2,5 Grm.	in 250 Kubikcentim.	$^1/_{100}$	40,65	41,18
2,5	100	$^1/_{40}$	40,73	41,12
2,5	50	$^1/_{20}$	40,47	41,18
5,—	50	$^1/_{10}$	39,76	41,18
10,—	50	$^1/_5$	39,50	41,18

Eine noch stärkere Concentration zu nehmen, hat keinen Sinn, da die letzte Lösung schon einen dicken Brei vorstellt. Dieser Versuch beweist auch, dass sich Chlorkalk in Wasser ziemlich rasch löst, da filtrirte und unfiltrirte Lösungen wenig abweichenden Gehalt an bleichendem Chlor zeigen.

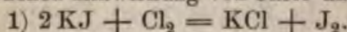
Ueber das Verhalten von Chlorkalklösungen gegen Säuren sind zwar schon zahlreiche Arbeiten ausgeführt, sie ist aber noch nicht endgültig entschieden. Die Schwierigkeit ihrer Lösung besteht immer nur darin, Unterchlorigsäure und Chlor, um deren Auftreten es sich ja allein handeln kann, quantitativ genau neben einander zu bestimmen. Methoden zu diesem Zweck sind allerdings schon früher angegeben worden. Die von Richter und Junker gründet sich auf die verschiedenen Reactionen von Chlor und Unterchlorigsäure auf Arsenigsäure:

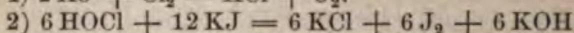

$Cl_2O + As_2O_3 + H_2O = As_2O_5 + 2\,HCl$ und $2\,Cl_2 + As_2O_3 + 2\,H_2O = As_2O_5 + 4\,HCl$ (oder $2\,Cl + AsO_3 + 2\,HO = AsO_5 + 2\,HCl$).

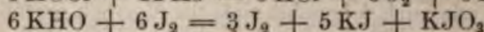
Sie bestimmen das bleichende Chlor mit Zehntelarsenigsäure; in einer anderen Probe das Gesammtchlor mit Zehntelsilbernitrat nach Kochen mit Ammoniak; finden sie dann das Gesammtchlor doppelt so gross, als dem Verbrauch an Zehntelarsenigsäure entspricht, so hatten sie reines Chlor, ist es demselben gleich, so hatten sie reine Unterchlorigsäure. Die

Methode wurde nicht mit reinem Chlor und Unterchlorigsäure g
prüft und ist desshalb mit Vorsicht anzuwenden; auch liesse di
Genauigkeit voraussichtlich zu wünschen übrig. Wolters' Unt
scheidungsmethode beruht auf der verschiedenen Einwirkung von Ch
und Unterchlorigsäure auf Quecksilberoxyd. Im einen Falle entst
lösliches $HgCl_2$, im anderen unlösliches Quecksilberoxychlorid; be
Verbindungen gestatten durch umständliche Operationen schliesslich e
Bestimmung des aufgenommenen Chlors.

Diese beiden Methoden sind die einzig brauchbaren, die bis je
bekannt sind; beide sind aber complicirt und indirekt. Eine einfac
bisher nicht versuchte Unterscheidungsmethode beruht auf der v
schiedenen Einwirkung von Chlor und Unterchlorigsäure auf Jodkaliu


1) $2\,KJ + Cl_2 = KCl + J_2$.


2) $6\,HOCl + 12\,KJ = 6\,KCl + 6\,J_2 + 6\,KOH$


$6\,KHO + 6\,J_2 = 3\,J_2 + 5\,KJ + KJO_3$

nach der HOCl (oder *HO, ClO*) nur halb so viel Jod frei macht, als
Mol. Chlor.

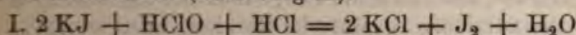
Um zu sehen, ob die Reaction von Unterchlorigsäure auf Jodkali
nach obiger Gleichung verläuft, stellte Schäppi aus Quecksilberoxyd u
Chlor reine Unterchlorigsäure dar. Proben derselben wurden mit J
kalium versetzt und das ausgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$ (oder *N*
S_2O_2) titrirt, bis die Lösung Stärkepapier nicht mehr bläute, dann S
säure zugesetzt, um das als Jodsäure in Lösung gegangene Jod aus
scheiden und mit $Na_2S_2O_3$ ebenfalls zu titriren; die Ausscheidung so
nach der Gleichung $KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,J_2 + 3\,H$
(oder $KO,JO_5 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,KCl + 6\,J + 6\,HO$) vor
gehen und genau die zweite Hälfte des mit Unterchlorigsäure im ers
Moment ausgeschiedenen Jods frei machen. Leider geht die Reac
nicht so glatt vor sich, da beim direkten Titriren nach Jodkaliumzu
und nach nachherigem Salzsäurezusatz ungleiche Mengen $Na_2S_2O_3$ z
Titriren des Jods gebraucht wurden; ein andermal wurde sie durch
hitzen im verschlossenen Kölbchen auf dem Wasserbad beschleunigt
an HOCl gefunden:

	mit KJ direkt ausgeschieden und mit $Na_2S_2O_3$ titrirt	mit nachherigem HCl-Zusatz ausgeschieden und mit $Na_2S_2O_3$ titrirt	Gesammtme des gebraucht $Na_2S_2O_3$
1) sofort titrirt	11,6	4,0	15,6
" "	11,0	5,9	16,9
2) nach 1/4 Stunde titrirt .	10,0	9,2	19,2
3) " 1/2 " " .	10,2	8,5	18,7
4) auf d. Wasserbade erhitzt:			
a) 5 Minuten . . .	9,9	9,2	19,1
b) 15 " . . .	9,7	9,3	19,0
5) direktes Titriren mit KJ und HCl ergab			19,2

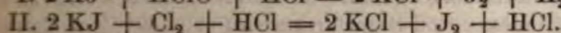
Augenscheinlich wird durch Nebenreactionen Jod verbraucht,
man, so lange nicht alles Jod mit KOH reagirt hat, mit alkalisc

Lösung titrirt, z. B. $Na_2S_2O_3 + 8J + 5H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HJ$ wobei unbedeutende Mengen $Na_2S_2O_3$ das achtfache wie ge-öhnlich an Jod verbrauchen würden. Diese Reaction kann daher nicht ur Trennung von HOCl und Chlor dienen.

Man kann aber dadurch zum Ziele kommen, dass man die Ent-tehung von KOH bei Zusatz von KJ zu ClOH verhindert, durch vor-ängigen Zusatz einer bestimmten Menge Normalsäure zur Jodkalium-ösung. Bei Gegenwart von HOCl wird diese der Menge der HOCl ent-prechend neutralisirt (Gleichung I); bei Gegenwart von freiem Chlor leibt sie unverändert (Gleichung II).



I. $2KJ + HClO + HCl = 2KCl + J_2 + H_2O$



II. $2KJ + Cl_2 + HCl = 2KCl + J_2 + HCl.$

Man titrirt das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfit, etzt Lackmus zu und titrirt die restirende Normalsäure mit Barytlösung s. Aus den Mengen der verbrauchten Normalsäure und Normal-$a_2S_2O_3$ muss man die HOCl berechnen können. Beim Vorhandensein iner HOCl muss nämlich doppelt so viel $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfitlösung s $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure gebraucht werden. Wenn man weniger von r letzteren als dieses Verhältniss braucht (d. h. entsprechend mehr arytlösung zum Zurücktitriren nöthig ist), so muss eine dem Ueber-huss entsprechende Menge freies Chlor vorhanden gewesen sein. Die ersuche bestätigten vollkommen die Voraussetzungen; es ergab aus inem Quecksilberoxyd und Chlor frisch bereitete Unterchlorigsäure:

HOCl berechnet aus $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$	HOCl berechnet aus $^1/_{10}$ HCl
0,0643 und 0,0645	0,0660 und 0,0653
0,220 und 0,220	0,215 und 0,218

Es empfiehlt sich Zehntelnormalsalzsäure und Baryumhydrat an-wenden, da die Normallösungen sich als zu stark erweisen.

Bei der **Einwirkung von Salzsäure auf Chlorkalk** andelte es sich von jeher nur um die zwei Produkte HOCl und Chlor nd die streitige Frage war, welches derselben primär gebildet werde. ach Göpner (Jahresbericht 1873 S. 275, 1874 S. 325), Martens, pl (Jahresbericht 1875 S. 429), Wolters (Jahresber. 1874 S. 423, 876 S. 423) entsteht primär nur Chlor, nach Richters und Junker Jahresbericht 1874 S. 325), Limpach, Kopfer (Jahresbericht 875 S. 442), Schörlemmer (Jahresbericht 1874 S. 324) primär ur HOCl.

Nachstehende Versuche mit unfiltrirten Lösungen ergaben, dass sich primär nur HOCl bilden kann. Versetzen von Chlorkalklösungen mit er theoretisch nothwendigen Menge Salzsäure, um alles Hypochlorid zu ersetzen, ohne Rücksicht auf vorhandenes Kalkhydrat, giebt neben Unterchlorigsäure beim Destilliren schon etwas Chlor. Destilliren von Chlorkalklösungen mit $^1/_2$ oder $^3/_4$ der theoretischen äure giebt nur HOCl, kein Chlor. Die Säure, welche vor dem Destil-iren zugefügt wurde, war als Normalsäure abgemessen, aber vor dem

Zusetzen zur Lösung, was unter Umrühren geschah, etwa 20 M
dünnt. Die einzelnen Destillate ergaben:

HOCl berechnet aus $^1/_{10}$ HCl	HOCl berechnet aus $^1/_{10}$ Na_2S_2O
0,1167	0,1183
0,1183	0,1199
0,1173	0,1167

Da concentrirte Lösungen mit starken Säuren nur Chlor, ve
mit verdünnten Säuren nur HOCl geben, so ist wohl der Schlu
alle zwischenliegenden möglichen Fälle ein Gemisch von HO
Chlor geben, erlaubt, und somit die Frage über die Zersetzung r
erledigt. Da die Salzsäure so einfache Resultate gab, wurde e
lassen mit Schwefelsäure und Salpetersäure zu arbeiten, weil da
muthlich nichts Neues gefunden worden wäre.

Bekanntlich ist eine unfiltrirte Chlorkalklösung trübe u
nach und nach einen flockigen Niederschlag ab. Versetzt man n
solche Lösung mit $^1/_2$ oder $^3/_4$ der theoretisch nöthigen Säure, u
Hypochlorit zu zerstören, so verschwinden diese Flocken nicl
doch nur zum Theil), wie man doch annehmen dürfte; selb
Destilliren bleiben sie unverändert zurück. Um die Zusammen
dieser Flocken kennen zu lernen, wurden 140 Grm. Chlorkalk (4
mit dem 100fachen Wasser angerührt und unter Umrühren $^3/_4$ d
retisch nöthigen Säure, um alles Hypochlorit zu zersetzen, zugef
im offenen Kessel im wallenden Sieden bis auf ein Liter einge
Der so concentrirte Rückstand wurde filtrirt, 5 Mal mit 100 Kubik
Wasser ausgewaschen, und, obschon er sich dadurch von bleic
Chlor nicht frei waschen liess, über Schwefelsäure getrock
analysirt (vgl. S. 285):

CaO	48,24 Proc.
bleich. Chlor	0,01
Gesammtchlor	1,63
Feuchtigkeit, 150°	5,19
CO_2 (glühen)	36,88
Al_2O_3,Fe_2O_3	7,42

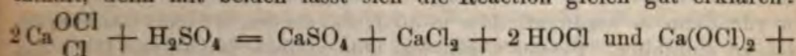
Aus 140 Grm. Chlorkalk wurden etwa 6 Grm. Rückstand e
Die Analyse umgerechnet:

$CaCO_3$	83,82
$CaCl_2$	2,95
H_2O	5,19
Al_2O_3,Fe_2O_3	7,42
$CaOCl_2$	0,02
	99,40

Der Rückstand besteht somit hauptsächlich aus $CaCO_3$ (od
CO_2) und Al_2O_3; das $CaCO_3$ mag zum Theil von Aetzkalk he
zum Theil von dem nie Kohlensäure freien Chlor gebildet word
Controlversuche ergaben, dass das Destilliren von Chlorkalklösun
Unterchlorigsäure kein Chlor, nur HOCl im Destillat giebt.
Destilliren von Chlorkalklösungen für sich destillirt gar keine ble

Verbindung über. Destilliren von Chlorcalcium mit HOCl giebt nur unveränderte HOCl wieder.

Dadurch, dass beim Destilliren von Chlorkalklösungen mit verdünnten Säuren primär nur HOCl entsteht, lässt sich nicht entscheiden, ob die Chlorkalklösung die Verbindung $CaOCl_2$ oder $Ca(OCl)_2 + CaCl_2$ enthält, denn mit beiden lässt sich die Reaction gleich gut erklären:



$2\,Ca{OCl \atop Cl} + H_2SO_4 = CaSO_4 + CaCl_2 + 2\,HOCl$ und $Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CaCl_2 + 2\,HOCl$. Wäre Wolters' Behauptung richtig, es entstehe aus Chlorkalklösungen mit Unterchlorigsäure Chlor, so könnte unmöglich beim Destilliren von solchen mit zur Zersetzung des Hypochlorits unzureichender Säure reine HOCl entstehen, da die gebildete HOCl auf noch unveränderte bleichende Verbindung einwirken müsste.

Auch beim Verhalten gegen Kohlensäure (vgl. Jahresb. 1880 S. 313) handelt es sich nur um das primäre Auftreten von Chlor und HClO. Gay-Lussac, Calvert (Jahresb. 1872 S. 266), Kolb (Jahresb. 1868 S. 207, 1873 S. 278) und Federking finden primär nur HOCl, Göpner (Jahresb. 1873 S. 275, 1874 S. 325) und Wolters (Jahresb. 1874 S. 344) primär nur Chlor. Vermittels der neuen Unterscheidungsmethode von HOCl und Chlor versuchte Verf. auch hier die Einwirkung endgültig festzustellen. Bei den Versuchen wurde der Kalk gefällt; dennoch konnte eine Destillation nicht umgangen werden, da wegen gebildetem Bicarbonat die Analyse mit saurer Jodkaliumlösung nicht angewendet werden konnte. Verfasser gab desshalb eine Lösung von 2 Grm. in 100 Kubikcentim. in eine Retorte, deren Hals zum theilweisen Rückfluss etwas zurückgebogen war und leitete Kohlensäure ein, bis ein starker Niederschlag entstand, doch nur so lange, dass bei weiterem Einleiten noch ein Niederschlag entstand, so dass die Fällung jedenfalls unvollständig war; dann wurde auf $^1/_3$ abdestillirt in eine mit dem Kühler und einer Jodkaliumlösung enthaltenen U-Röhre dicht verbundene Vorlage. Allfällig entweichende Gase mussten durch die Jodkaliumlösung entweichen und wenn Chlor da war, wurde es direkt angezeigt. Während der Destillation blieb die Jodkaliumlösung vollständig farblos, und als nach Beendigung derselben zur grösseren Sicherheit die Gase in Retorte und Vorlage durch Kohlensäure verdrängt und durch die Jodkaliumlösung getrieben wurden, wurde diese nur so stark gebräunt, dass die Färbung mit einem Tropfen Zehntelarsenlösung wieder verschwand, so dass schon daraus fast mit Sicherheit auf Abwesenheit von Chlor geschlossen werden konnte. Die geringe Färbung darf man einer kleinen Menge mitgerissener HOCl-Dämpfe zuschreiben. Die Analyse des Destillates ergab in allen Fällen nur HOCl:

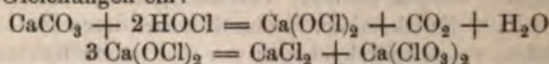
	HOCl berechnet aus $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$	HOCl berechnet aus $^1/_{10}$ HCl
I	0,0467	0,0482
II	0,0413	0,0428

sie lässt kein Chlor zu, fordert im Gegentheil mehr HOCl als Chlor vor-handen ist; die Differenz liegt aber innerhalb der Fehlergrenze.

Zur Controle wurde die Einwirkung von unterchlorige Säure auf kohlensaures Calcium untersucht und dazu frisc gefälltes $CaCO_3$ dargestellt durch Behandeln einer siedenden Kalkmil mit Kohlensäure, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirte; s wurde dann so verdünnt, dass je 50 Kubikcentim. 2 Grm. Calciumca bonat enthielten. Ferner wurde aus Quecksilberoxyd reine HOCl da gestellt und vor jedem Versuche auf Reinheit geprüft. $CaCO_3$ und HO wurden in eine Retorte gebracht und in dem erwähnten Apparat zu ¹/ destillirt. Die vorgelegte Jodkaliumlösung wurde nicht gebräunt und d Destillat ergab reine HOCl. Der Rückstand enthielt noch bleichen Verbindung und wurde desshalb auf bleichendes Chlor und Chlorsäu analysirt 2 Grm. $CaCO_3$ mit 0,0593 Grm. HOCl (10 Kubikcentim zusammen destillirt:

		I	II
Destillat:	bleich. Chlor . .	0,0195 Grm.	0,0212 Grm.
Rückstand:	„ „ . .	0,0245	0,0301
als Chlorat	„ . .	0,0011	0,0005

Dass nicht alles als HOCl vorhandene Chlor wiedergefunden i mag an der für so kleine Mengen ungenauen Bestimmung von Chlo liegen. Wenn daher kohlensaures Calcium mit einer zur Zersetzu viel weniger als genügenden Menge von HOCl destillirt wird, so ge doch ein Theil der HOCl unzersetzt wieder ab; ein anderer wirkt na folgenden Gleichungen ein:



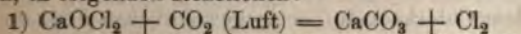
$$CaCO_3 + 2\,HOCl = Ca(OCl)_2 + CO_2 + H_2O$$
$$3\,Ca(OCl)_2 = CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2$$

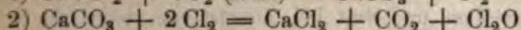
Dass bei der Reaction wirklich Kohlensäure auftritt wurde mitt Barytwasser nachgewiesen. Wollte man nach diesen Versuchen no annehmen, dass als erstes Einwirkungsprodukt von Säuren auf Chlo kalklösungen nur Chlor entstehe, so müsste man erst beweisen, da Chlor auf Calciumcarbonat momentan einzuwirken im Stande ist, w Niemand besser widerlegt als Wolters, der Vertreter dieser Ansic selbst. Er destillirt kohlensaures Calcium mit Chlorwasser und find im Destillat immer noch freies Chlor, also gerade das Gegentheil desse was stattfinden müsste, wenn obige Ansicht richtig wäre. Weil Chl aus $CaCO_3$ etwa so viel HOCl freizumachen im Stande ist, wie bei d Destillation von Chlorkalklösungen mit der zur Zersetzung des Hyp chlorits nöthigen Säure auftritt, sieht sich Wolters in der Ansic bestärkt, dass als erstes Zersetzungsprodukt bei letzterer Reaction n Chlor aufgetreten sei. Dieser Schluss ist doch wohl kaum gestatt jedenfalls ist der direkte Versuch weit vorzuziehen.

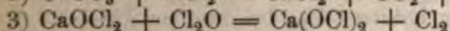
Um zu entscheiden ob Unterchlorigsäure beim Destilliren Sau stoff entwickelt, wurde ein etwa 250 Kubikcentim. fassendes Kölbch völlig damit gefüllt, und auf dieses ein mit Wasser gefülltes Entbindun rohr so aufgesetzt, dass keine Luftblase im Kölbchen blieb. Das E

bindungsrohr tauchte in eine Quecksilberwanne, in welcher ein mit Wasser gefülltes Glashahneudiometer stand, das die entweichenden Gase aufzufangen bestimmt war. Das Quecksilber wurde durch die entwickelten Dämpfe sehr bald heiss und desshalb mit fliessendem Wasser gekühlt. Das Kölbchen wurde erhitzt und die HOCl bis auf etwa 50 Kubikcentim. abdestillirt. Im Eudiometer sammelten sich 5,4 Kubikcentim. Gase an, von denen mit pyrogallussaurem Kali 2,3 Kubikcentim. absorbirt werden konnten. Die Gase bestehen also aus: 2,3 Kubikcentim. Sauerstoff und 3,1 Kubikcentim. Stickstoff. Die Menge der entstandenen Gase ist so gering, und die darin vorhandene Sauerstoffmenge so unbedeutend grösser, als sie der Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser entsprechend hätte gefunden werden sollen, dass eine Zersetzung des HOCl unter Freiwerden von Sauerstoff, wenn nicht als gar nicht vorhanden, so doch als sehr unbedeutend betrachtet werden muss.

Die Wiederholung der Versuche von Wolters über das Verhalten von frischen und alten Chlorkalklösungen zu Kohlensäure ergaben, dass in Chlorkalklösungen langsam und allmälig Veränderungen vorgehen. Wolters leistete den Umsetzungen durch Zusätze Vorschub, die in einem normalen Chlorkalke nie vorkommen dürfen und zieht daraus auf den reinen Chlorkalk zurückgehende Schlüsse. Mit unverändert stehen gelassenen Lösungen macht er keine Versuche und doch giebt er eine Erklärung für die Umsetzung, die Chlorkalklösungen beim Stehen erleiden, in folgenden Reactionen:


1) $CaOCl_2 + CO_2$ (Luft) $= CaCO_3 + Cl_2$


2) $CaCO_3 + 2\,Cl_2 = CaCl_2 + CO_2 + Cl_2O$


3) $CaOCl_2 + Cl_2O = Ca(OCl)_2 + Cl_2$

Verfasser muss die erste und dritte dieser Gleichungen für unrichtig erklären und in einigen anderen Reactionen, die festgestellt sind, eine Erklärung suchen: $2\,CaOCl + CO_2 = CaCl_2 + CaCO_3 + Cl_2O$ und $CaCO_3 + Cl_2O = Ca(OCl)_2 + CO_2$.

Kolb[1]), Göpner[2]), Richters und Junker[3]) und Hurter[4]) fanden, dass Kohlensäure aus festem Chlorkalk Chlor als solches austreibe. Nach den bereits mitgetheilten Versuchen (Jahresbericht 1880 S. 313) mit festem Chlorkalk, kann man mit Kohlensäure mit Leichtigkeit mehr als die Hälfte des im Chlorkalk als bleichendes vorhandenen Chlors austreiben, in den meisten Fällen sogar mehr als $^2/_3$. Damit lässt sich aber die Ansicht nicht vereinigen, dass $CaCl_2$ zur Constitution von Chlorkalk in die Formel gezogen werden müsse und es ist als festgestellt zu betrachten, dass $CaCl_2$, wenn überhaupt dessen Vorkommen im Chlorkalk anders als durch Nebenreactionen entstanden aufgefasst wird, mit der Constitution desselben in keinem Zusammenhange steht.

---

1) Jahresbericht 1868 p. 207; Dingl. Journ. 187 p. 58.
2) Jahresbericht 1873 p. 275; 1874 p. 325; Dingl. Journ. 209 p. 204.
3) Jahresbericht 1874 p. 325; Dingl. Journ. 211 p. 31.
4) Jahresbericht 1877 p. 312; Dingl. Journ. 224 p. 428.

Einfluss von feuchter Luft. Opl hat Chlorkalk in offenen Gefässen erhitzt und der Analyse unterworfen und aus dieser auf die Vorgänge beim Erhitzen Schlüsse gezogen. So fand er, das Chlorkalk mit feuchter Luft nur Sauerstoff entwickelte und dass nebenbei wenig Chlorat gebildet werde. Die bereits erwähnten Versuche (Jahresb. 1880 S. 311) entsprechen Opl's Angabe, welche nur insofern zu modificiren ist, als bei niederer Temperatur nur Chloratbildung, bei höherer neben dieser noch Sauerstoffentwicklung stattfindet, was folgende Gleichungen erläutern: 1) bei niederer Temperatur $6CaOCl_2 = 5CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2$, 2) bei höherer Temperatur neben 1) noch $CaOCl_2 = CaCl_2 + O$ oder $Ca(ClO_3)_2 = CaCl_2 + 3O_2$.

Nach den Versuchen mit trockener Luft müssen folgende Reactionen neben einander vor sich gehen:

1) $CaOCl_2 = CaO + Cl$ (oder $CaOCl = CaO + Cl$)
2) $CaOCl_2 = CaCl_2 + O$ (oder $CaOCl = CaCl + O$)
3) $6CaOCl_2 = 5CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2$ (oder $6CaOCl = 5CaCl + CaO, ClO_5$).

Der Sauerstoff kann auch durch Secundärreaction entstanden sein: $Ca(ClO_3)_2 = CaCl_2 + 3O_2$.

Stahlschmidt (Jahresb. 1876 S. 407) untersuchte das Verhalten von Chlorkalk in der Wärme etwas eingehender, stellte seine Versuche aber viel zu wenig genau an und zieht aus ihnen zu gewagte Schlüsse, die dann zum Theil unrichtig ausfallen. So behauptet er, man könne aus dem Chlorkalk auf einer gewöhnlichen Flamme nur 2 Mol. Wasser austreiben und erst bei Zusatz von Soda ein drittes. Ferner solle bei langsamem Erhitzen $^1/_2$, bei raschem Erhitzen 1 Mol. Chlor entweichen. Diese Behauptungen zu prüfen, erhitzte Verf. in einer schwer schmelzbaren Röhre gewogenen Chlorkalk in einem Porzellanschiffchen; durch die Röhre saugte er einen kohlensäurefreien trockenen Luftstrom in ein gewogenes Chlorcalciumrohr und durch eine Jodkaliumlösung und konnte so das entweichende Chlor und Wasser genau bestimmen. Zum Saugen benutzte er einen Maasscylinder als Aspirator, der die durchgesaugte Luft zu analysiren gestattete. Die Röhre wurde mit einem Breitbrenner erhitzt, bis der Chlorkalk zum Sintern kam. Schon nach kurzem Erhitzen war immer starke Gasentwicklung bemerkbar, was einer Zersetzung von Chlorkalk direkt oder durch Chlorat als Zwischenprodukt in $CaCl_2 + O$ zugeschrieben wurde. Es gelang nicht, den Rückstand nach dem Erhitzen einer genauen Analyse zu unterwerfen und so aus den zu 100 Proc. fehlenden Procenten direkt zu sehen, ob noch Wasser im Rückstand sein könne, da dieser sich nur in warmer verdünnter Salpetersäure löste und zwar unter Gasentwicklung, was eine solche Analyse ausschliessen musste. Nach den bereits mitgetheilten Versuchen (Jahresb. 1880 S. 314) ist Stahlschmidt's Annahme von Constitutionswasser unhaltbar; das bei der Analyse gefundene Wasser entspricht einfach dem Hydratwasser des im Chlorkalk überschüssig vorhandenen Kalkhydrates. Alle bis dahin an-

geführten Versuche schliessen aber die Möglichkeit nicht aus, dass Chlorkalk Hydratwasser in seiner Constitutionsformel hat. Verfasser suchte deshalb zu ermitteln, ob das unter 150° entweichende Wasser durch Abtrocknen über Schwefelsäure entfernt werden könne und somit nicht chemisch gebunden sei. Er stellte in Porzellanschiffchen gewogene Chlorkalkproben zwei Tage über Schwefelsäure und bestimmte dann wie früher, bei 150° und bei Rothglut das entweichende Wasser. Chlorkalk von 43,09 Proc. bleich. Chlor:

bei 150°	5,06 Proc.	5,03 Proc.
bei Rothglut . . .	4,43 „	4,44 „
	9,49 Proc.	9,47 Proc.

Die Differenz von dem Gesammtwassergehalt 17,14 — 9,48 = 7,66 muss das über Schwefelsäure entwichene Wasser sein. Das Wasser, welches in diesem Falle bei 150° entweicht, muss Hydratwasser sein, welches bei der Constitutionsformel berücksichtigt werden muss. Der Chlorkalk erleidet über Schwefelsäure eine Zersetzung von 1 bis 2 Proc., wesshalb die Wassermenge, die bei 150° entweicht, nicht direkt auf denselben umgerechnet werden kann; sie muss der Zersetzung halber etwas kleiner ausfallen, als die Theorie verlangt, was auch wirklich der Fall ist. Die 5,04 Proc. Wasser, als Constitutionswasser, entsprechen nahezu einem $^1/_2$ Mol.; auf den angewandten 43,09 Proc. Chlorkalk berechnet sich $^1/_2$ Mol. H_2O zu 5,37 Proc. Einen vollständig sicheren Schluss lassen diese Versuche nicht zu; sie machen nur sehr wahrscheinlich, dass die Formel $2CaOCl_2 + H_2O$ (oder $2CaOCl + HO$) die richtige sei; wenigstens lassen sich alle bis jetzt bekannten Thatsachen damit vereinigen.

G. Lunge[1]) zeigt, dass der Vorwurf von Gerresheim[2]), Lunge habe sich in seinen Berechnungen der Chlorkalkanalysen (vgl. Jahresb. 1880 S. 309) geirrt, völlig unbegründet ist.

Zur Bestimmung der Chlorsäure im Chlorkalk benutzt E. Dreyfuss[3]) die Reducirbarkeit der Kupferoxydsalze durch Zinnchlorür. Um zunächst den Wirkungswerth der Kupfersulfatlösung (im Liter 39 bis 40 Grm. $CuSO_4$) festzustellen, werden 10 Kubikcentim. mit 50 Kubikcentim. Salzsäure zum Sieden erhitzt und mit einer Zinnlösung (15 Grm. Zinnchlorür und 200 Grm. Salzsäure im Liter) bis zur Entfärbung versetzt. Dann fügt man 5 Kubikcentim. Kaliumchloratlösung (5,917 Grm. im Liter) hinzu und titrirt mit der Zinnchlorürlösung abermals bis zur Entfärbung. Nun werden 10 Grm. Chlorkalk mit etwa 100 Kubikcentim. Wasser gemischt, mit Ammoniak schwach übersättigt, gekocht bis zum Verschwinden des Ammoniumgeruches und schliesslich auf 250 Kubikcentim. aufgefüllt. Nach dem Absetzen fügt man

1) Dingl. Journ. 242 p. 150.

2) Zeitschrift f. das chem. Grossgewerbe 5 p. 274 (ist inzwischen eingegangen).

3) Bullet. de la soc. chim. 36 p. 202.

50 Kubikcentim. dieser Lösung zu einem Gemisch von 10 Kubik Kupfersulfatlösung und 50 Kubikcentim. Salzsäure, welches Zinnchlorür entfärbt wurde, kocht auf und bestimmt das ents Kupferoxyd mittels Zinnchlorür.

Herstellung chlorsaurer Salze. Wird das Einwi produkt von Chlor auf Kalkmilch wie gewöhnlich mit Chlorkali setzt, so bleibt bei dem Auskrystallisiren des chlorsauren Kaliu Theil desselben in der Chlorcalcium haltigen Mutterlauge als n winnbar zurück und geht mit derselben verloren. Zur Verrir dieses Verlustes kann man nach A. R. Pechiney und Co Salindres (D. R. P. Nr. 15,493) vor der Zersetzung mit Chlo den grössten Theil des Chlorcalciums in folgender Weise absc Die Lösung wird bis zur Krystallisation des Chlorcalciums (48° gedampft, das beim Erkalten auf 10° ausgeschiedene Chlorcalciun Ausschleudern getrennt, worauf die Lösung auf 1 Mol. chlorsau cium nur noch 1 bis 2 Mol. Chlorcalcium enthält. Oder ma Kalk zu der Lösung, so dass auf 1 Mol. Chlorcalcium 3 Mol kommen. Es bilden sich besonders bei Anwendung von Wärme l Chlorüre, von denen man die Lösung trennt. Mit Vortheil wen beide Verfahren nach einander an. Die basischen Chlorüre, ziemlich viel Calciumchlorat enthalten, werden durch warmes zersetzt, die Lösung von Chlorcalcium und Calciumchlorat wi der Trennung von dem Kalk bis zur Krystallisation des Chlorc eingedampft. Aus diesen so angereicherten Lösungen von Calciun lassen sich durch Zusatz von Chlorkalium erheblich grössere Kaliumchlorat erhalten als sonst beim früheren Verfahren. Z stellung von Natriumchlorat setzt man Natriumsulfat zu und den dann noch in Lösung befindlichen Kalk durch Zusatz von S Beim Eindampfen der Lösung setzt sich erst Chlornatrium ab, da Auswaschen von anhaftendem Chlorat befreit wird.

H. Goldschmidt[1]) findet, dass eine Verbindung NO unter den Destillationsprodukten des Königswassers nicht v Was Gay-Lussac als Unterchlorsalpetersäure beze ist lediglich Nitrosylchlorid, welches freies Chlor in wechselnden absorbirt enthält. — Nach den Versuchen von G. Schacherl[2] Unterchlorsäure unter einem Luftdruck von 731 Mill 9,9°, ohne zu explodiren, vorausgesetzt, dass die Berühru selben mit organischen Stoffen, wie Kautschuk oder Kork, vermieden wird.

Nach K. Garzarolli Thurnlackh[3]) ist die bis j Chlortrioxyd gehaltene Substanz sowie das Euchlorin l ein Gemenge von Unterchlorsäure mit freiem Chlor bezieh. Sa

---

1) Liebig's Annal. 205 p. 372.
2) Liebig's Annal. 206 p. 68.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 28.

— Derselbe[1]) hat aus Unterchlorsäure und Kalilauge das Kaliumsalz $KClO_2$ (oder KO,ClO_3), aus diesem in entsprechender Weise das Silbersalz $AgClO_2$ (oder AgO,ClO_3) und das Bleisalz $Pb(ClO_2)_2$ (oder PbO,ClO_3) hergestellt.

Jod und Brom.

E. Allary[2]) macht für frische Meeresalgen der Betragne folgende Angaben:

Art:	1000 Kilo Asche aus Varech:	Löslicher Theil von 1000 Kilo Asche:	Jod in 1000 Kilo Varech:	Jod auf 1000 Kilo Soda:
	Kilo	Kilo	Kilo	Kilo
Digitatus stenolobus: Neues Blatt	18752	582	1,224	22,952
Digitatus stenolobus: Altes Blatt	16166	502	0,578	9,344
Digitatus stenolobus: Ganze Pflanze	20095	765	0,606	12,177
Digitatus stenophyllus	20255	714	0,996	20,174
Saccharinus	18906	711	0,448	8,470
Aloria	21080	700	0,108	2,277
Vesiculosus, Nodosus, Serratus, Siliquosus (goëmons noirs)	16456	507	0,121	1,991
Loreus	16401	720	0,087	1,443
Bulbosus	21565	738	0,077	1,660

Junge Blätter sind reicher an Jod als alte, doch wechselt der Jodgehalt je nach Umständen (vgl. Jahresb. 1880 S. 329).

Zur Gewinnung von Jodkalium aus Varech werden nach E. Allary und J. Pellieux[3]) die nach Abscheidung des Chlorkaliums und schwefelsauren Kaliums erhaltenen Varechmutterlaugen eingedampft und zur Oxydation der Schwefelverbindungen geröstet. Der Rückstand wird ausgelaugt, die Lösung eingedampft, gepulvert und mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wird abdestillirt, der aus Jodkalium und Jodnatrium bestehende Rückstand in gesättigter Lösung mit einer, dem Gehalt an Jodnatrium entsprechenden Menge kohlensauren Kaliums versetzt und Kohlensäure eingeleitet. Nach der Gleichung: $K_2CO_3 + 2NaJ = 2KJ + Na_2CO_3$ (oder $KO,CO_2 + NaJ = KJ + NaO,CO_2$) bildet sich Jodkalium und kohlensaures Natrium, welches durch die Kohlensäure in Bicarbonat übergeführt wird und sich ausscheidet. Die zurückbleibende Lösung von Jodkalium wird mit Salzsäure neutralisirt und zur Abscheidung der geringen Menge Chlornatrium aus Alkohol umkrystallisirt (vgl. Jahresb. 1880 S. 330).

1) Liebig's Annal. 209 p. 203.
2) Bullet. de la soc. chim. 35 p. 11.
3) Bullet. de la soc. chim. 34 p. 627.

Zur Bestimmung des Jods im Varech wird die Aschenprobe nach J. Pellieux und E. Allary [1]) zunächst mit der 3- bis 4fachen Menge Natronkalk auf Rothglut erhitzt, dann mit Wasser ausgezogen und in der Lösung das Jod maassanalytisch nach Allary (Jahresb. 1880 S. 333) bestimmt.

Um bei der Bestimmung des Jodes nach Reinige mit übermangansaurem Kalium eine rasche Klärung der Flüssigkeit zu erreichen, soll man, wie G. Klemp [2]) mittheilt, eine Lösung von reinem Chlorzink zusetzen. Der entstehende voluminöse Niederschlag von basisch kohlensaurem Zink reisst den Manganhyperoxydhydrat-Niederschlag mit sich nieder und die überstehende Flüssigkeit klärt sich nach Wegnahme vom Feuer in wenigen Secunden. Es muss hierbei jedoch sehr darauf geachtet werden, dass kohlensaures Alkali in geringem Ueberschuss vorhanden bleibe. — Zur Nachweisung des Jodes im Urin soll man denselben nach F. Field [3]) mit 1 bis 2 Tropfen Salzsäure, etwas Stärkelösung und dann mit etwas salpetrigsaurem Kalium versetzen. Weniger gut ist die Anwendung von Chloroform mit Schwefelkohlenstoff.

Jodkalium bestimmt O. Kaspar [4]) mit Quecksilberchlorid: $HgCl_2 + 4KJ = 2KCl + (HgJ_2 + 2KJ)$. Setzt man aber einen Ueberschuss von Sublimat hinzu, so wird das Doppelsalz wieder zersetzt und Quecksilberjodid scheidet sich aus: $HgCl_2 + (HgJ_2 + 2KJ) = 2KCl + 2HgJ_2$. Sobald diese Ausscheidung beginnt, ist die Reaction beendigt. Um die titrirte Quecksilberlösung darzustellen, löst man 2,71 Grm. Sublimat in der nöthigen Menge Wasser und verdünnt bis auf 100 Kubikcentim. 1 Kubikcentim. dieser Lösung zeigt nach obiger Gleichung 0,06643 Jodkalium an. Um nun die Titrirung vorzunehmen, macht man sich eine Lösung, welche in 50 Kubikcentim. 10 Grm. Jodkalium enthält und verwendet von derselben je 5 Kubikcentim. zur Titration. Man bringt dieselben in ein Becherglas, lässt nach und nach aus einer in Zehntelkubikcentim. getheilten Bürette von der obigen titrirten Lösung zufliessen, bis eine bleibende, röthlichgelbe Färbung entsteht. Verschiedene Sorten von käuflichem Jodkalium enthielten nur 88 bis 99,6 Proc. reines Jodkalium.

Nach E. S. Wayne [5]) ist das Ohiothal die bromreichste Gegend in den Vereinigten Staaten; es werden dort jährlich etwa 120,000 Kilogrm. Brom hergestellt, welches zum grossen Theil nach Europa geht (vgl. Jahresb. 1879 S. 334).

Zur Herstellung von Bromwasserstoffsäure empfiehlt Van de Vyvere [6]) die Zerlegung von Bromphosphor. Zu diesem Zweck verbindet er einen etwa 100 Kubikcentim. fassenden Kolben mit

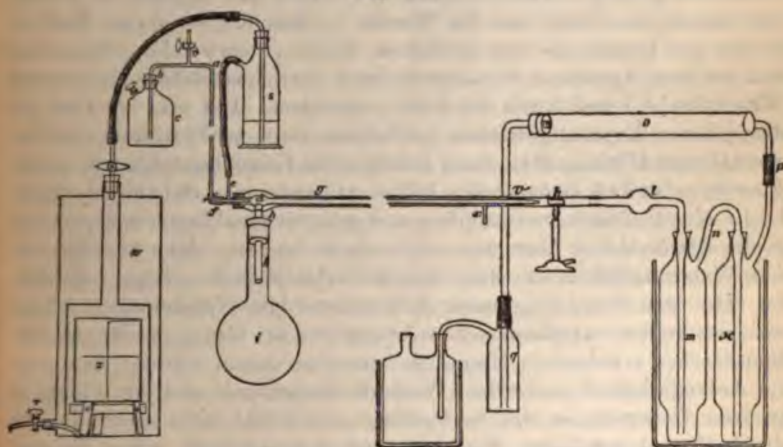
---

1) Bullet. de la soc. chim. 35 p. 10.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. 248.
3) Chemic. News 43 p. 109.
4) Schweizer Wochenschrift f. Pharm. 1881 Nr. 19.
5) New Remed. 10 p. 319.
6) Journ. pharm. d'Anvers 1881 p. 193.

einem zweiten, etwa 2 Liter fassenden und diesen mit einer Woulf'schen Flasche. In den grossen Kolben bringt man ein Gemenge von grobzerstossenem tüchtig angefeuchtetem Glas und in kleine Stückchen geschnittenem Phosphor, in die Woulf'sche Flasche ein wenig Wasser. In den ersten sehr schwach erwärmten Kolben lässt man nun durch das Trichterrohr tropfenweise Brom fallen und schliesst den Hahn, sobald dies den Boden erreicht hat. Die Bromdämpfe treten in den zweiten Kolben, verbinden sich dort mit dem Phosphor zu Dreifach-Bromphosphor, welcher sich in Gegenwart von Wasser zerlegt: $Br_3P + 3H_2O = 3BrH + H_3PO_3$. Man lässt von Zeit zu Zeit ein wenig Wasser in den zweiten Kolben eintreten und erwärmt, sobald der grössere Theil des Phosphors verschwunden ist. Die Bromwasserstoffsäure entweicht und condensirt sich in der Woulf'schen Flasche. Man erhält so eine Bromwasserstoffsäurelösung vom specifischen Gewichte: 1,48, welche etwa $HBr, 5H_2O$ entspricht und ungefähr 50 Proc. HBr. enthält.

Zur Herstellung von Bromwasserstoffsäure aus Brom und Wasserstoff verwendet A. Harding[1]) ein von *a* bis *b* (Fig. 56) 80 Centim. langes Thermometerrohr, durch welches stündlich 250 bis

Fig. 56.



500 Grm. Brom hindurchlaufen können. Oben ist es 2mal rechtwinklig gebogen und tritt durch den aus Speckstein bestehenden Stopfen *b* bis auf den Boden der das Brom enthaltenden Flasche *c*. Rohr *a* ist bei *f* wieder rechtwinklig gebogen, tritt bis an die Kugel *d* in das Rohr *f* ein und ist mit diesem durch ein Kautschukrohr verbunden. Das Rohr *f* ist 1 Meter lang, 7 Millim. weit und an dem Ende rechts bis auf 4 Millim. verjüngt; bei *d* ist es zu einer in die Länge gezogenen Kugel von

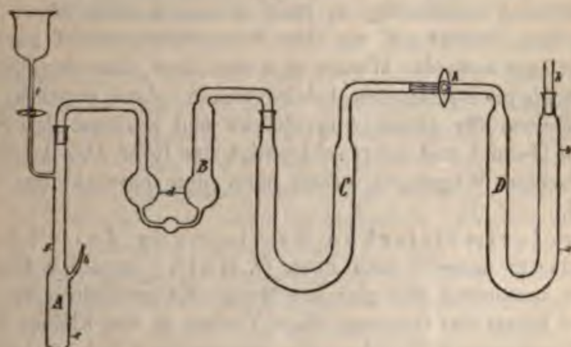
1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1880 p. *2085.

25 Millim. Durchmesser geblasen; von *d* links hat es 15 Millim. Weite und 10 Centim. Länge und trägt das seitliche Rohr *e*. Ein das Rohr *f* frei umgebendes mit diesem an beiden Enden durch Kork verbundenes Rohr *g* trägt ein in den Kolben *i* reichendes Rohr *h*. Ein 12 Millim. weites und 14 Centim. langes Platinrohr *k*, welches man sich dadurch herstellen kann, dass man dünnes Platinblech um ein Porcellanrohr legt, eine Stichflamme darauf bringt und mit einem kleinen Hammer bearbeitet, trägt in seiner Mitte eine aus dünnem Platinblech bestehende Spirale. Bei *v* ist das Platinrohr auf ein nach einem Ende verjüngtes kurzes Glasrohr gesteckt, welches mit dem Rohre *f* durch Gyps verbunden ist, das andere Ende ist auf das Kugelrohr *l* fest aufgeschoben, so dass man eine dichte Verbindung mit den beiden Glasröhren erhält. Das Kugelrohr *l* ist in die 1 Liter fassende dünnwandige Flasche *m* fest eingeschliffen; desgleichen das Rohr *n* in *x*. Das 40 Millim. weite und 1,25 Meter lange mit Antimon gefüllte Rohr *o* ist bei *p* mit der Flasche *x* durch ein Kautsckukrohr verbunden; am anderen Ende trägt es das in die Waschflasche *q* reichende Rohr. Der aus Blei verfertigte 70 Centim. hohe und 25 Centim. weite Wasserstoffapparat *w* hat zum Ablassen der sich bildenden Zinklösung den Hahn *r* und enthält am zweckmässigsten gewalztes Zink *z*. Will man den Apparat in Thätigkeit setzen, so bringt man das Wasser in dem Kolben *i* zum Kochen, so dass der Dampf aus dem seitlichen Rohre *x* entweicht. Man lässt nun aus dem Apparat *w* Wasserstoff durch die Schwefelsäure enthaltende Waschflasche *s* und durch das Rohr *e* streichen. Hat man die Luft aus dem ganzen Apparat getrieben, so erhitzt man das Platinrohr bei der Spirale zum Glühen, bläst dann mittels eines Kautschukschlauches in die Flasche *c*, so dass Brom in die Röhre *a* übersteigt. Sobald das Brom in die Kugel *d* läuft, verdampft es und geht mit dem Wasserstoff gemengt in die Platinröhre *k* über, wo sich beide verbinden. Man regulirt nun den Wasserstoffstrom so, dass kein Bromdampf in der Kugel *l* sichtbar ist. Hat man einen zu grossen Ueberschuss von Wasserstoff, so kann man das an der unvollkommenen Absorption des Gases in den Absorptionsflaschen erkennen. Man muss besonders darauf achten, dass man im Anfange keinen zu starken Wasserstoffstrom hat, weil bei einem zu grossen Ueberschusse die Verbindung sehr leicht nicht eintritt. Die durch Wasser gekühlten Waschflaschen *mx* enthalten etwas Wasser, welches nach der Sättigung mit Bromwasserstoff etwa überschüssiges Brom zurückhält. Der letzte Rest des mitgerissenen Broms wird von dem Antimon zurückgehalten, welches von Bromwasserstoff nicht angegriffen wird, freies Brom aber lebhaft bindet. Will man die Arbeit unterbrechen, so öffnet man den Hahn *v* und sperrt später den Wasserstoffstrom ab. Ein solcher Apparat liefert stündlich 1 Kilogrm. concentrirte Säure; entsprechend vergrössert und verändert dürfte er sich auch zum fabrikmässigen Betriebe eignen.

Die Bromwasserstoffsäure ist geeignet ein werthvolles Reagens für Laboratorien zu werden. Verf. empfiehlt sie namentlich zur Bestim-

mung des Schwefels, da freier Schwefel und Schwefelmetalle in Gegenwart von amalgamirten Kupferstücken mit Bromwasserstoff Schwefelwasserstoff geben, welches von Natronkalk absorbirt werden kann. Kohlensäure haltige Stoffe bleiben dabei allerdings ausgeschlossen. Man füllt Rohr *D* (Fig. 57) bis *x* mit Natronkalk und von *x* bis *y* mit Chlorcalcium, leitet trocknen Wasserstoff hindurch, schliesst Hahn *h*, setzt den hohlen Stopfen *k* auf und wiegt. Zur Gewinnung des amalgamirten Kupfers schneidet man etwa 4 Millim. starken Kupferdraht

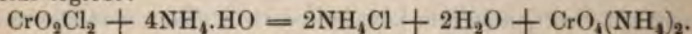
Fig. 57.



in 6 bis 7 Millim. lange Stücke, reinigt sie mit Salpetersäure und taucht sie in Quecksilber. Man verfertigt sich nun aus Stanniol kleine Cylinder von 6 Millim. Weite, wie es bei der quantitativen Löthrohrprobe angegeben ist. Diese werden gewogen und die fein zertheilte Probe mittels einer Kapsel hineingegeben, dann oben zugedrückt und wieder gewogen. Hat man nun das Rohr *C* mit Chlorcalcium und das Kugelrohr *B* bis *d* mit Wasser gefüllt, so füllt man mit den amalgamirten Kupferstückchen das Entwicklungsrohr *A* bis *e* an, wirft die gewogene Probe hinein und füllt das Rohr bis *f* mit amalgamirten Kupferstückchen. Es ist darauf zu sehen, dass das Quecksilber den Boden der Röhre vollständig bedeckt; dies ist immer der Fall, wenn die Kupferstückchen gut mit Quecksilber getränkt sind. Man verhindert dadurch, dass sich Theilchen der Probe auf dem Boden absetzen, da in diesem Falle die Theilchen ausser Berührung mit dem Quecksilber kommen oder von später herabfliessendem Quecksilber bedeckt und so der Einwirkung der Säure entzogen würden. Jetzt wird das Röhrchen *b* mittels eines dünnen Kautschukschlauches mit einem Wasserstoffapparat verbunden und man lässt einen Wasserstoffstrom 20 bis 30 Minuten lang durch den ganzen Apparat streichen, wobei man das Wasser in den Kugeln *d* erwärmt, um alle Luft auszutreiben. Man verbindet die Röhren *C* und *D* mit einem guten Kautschukschlauch, öffnet den Hahn *h* und lockert den Stopfen *k*, so dass der Wasserstoff eben durchstreichen kann. Man lässt nun durch den

Hahn *t* concentrirte Bromwasserstoffsäure in das Entwicklungsrohr fliessen, aber so, dass sie den Punkt *a* nicht übersteigt; nimmt man zu viel Säure, so können leicht von den in der Flüssigkeit schwebenden Theilchen der Probe in das Röhrchen *f* gelangen, wo sie dem Einfluss des nascirenden Wasserstoffs und der Säure entzogen werden. Man erwärmt nun vorsichtig mit der Lampe, so dass man eine mässige Wasserstoffentwickelung erhält. Das Stanniol löst sich schnell auf, so dass nach kurzer Zeit das feine Probemehl durch die ganze Flüssigkeit verbreitet ist. Bleiglanz und Zinkblende erfordern nur einige Minuten zu ihrer Auflösung; Schwefelkies, Kupferkies und Fahlerz 15 bis 20 Minuten. Ist die Auflösung vollständig, so lässt man noch etwas Säure einlaufen und kocht dann lebhaft auf, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben. Jetzt kocht man auch das Wasser in *d* und lässt dann den Wasserstoffstrom noch 15 bis 20 Minuten durchstreichen; dann verstärkt man den Wasserstoffstrom für einige Augenblicke und schliesst den Stopfen *k*, hierauf den Hahn *h* und wiegt schliesslich das Rohr *D*. Aus der Differenz der beiden Wägungen erhält man den entwickelten Schwefelwasserstoff.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Chlores im Bromkalium zerreibt man nach C. Roth[1]) genau 1 Grm. Bromkalium mit annähernd der gleichen Menge Kaliumbichromat zu einem Pulver und bringt das Gemenge ohne Verlust in ein kleines Kölbchen, wo man es mit etwa 5 Kubikcentim. concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Hierauf verbindet man das Kölbchen mittels luftdicht eingeschliffenen Gasableitungsrohres mit einer etwa 50 Kubikcentim. einer äusserst verdünnten Ammoniakflüssigkeit enthaltenden Vorlage. Durch mässiges Erhitzen wird alles Chlor als Chromoxychlorid überdestillirt, welches beim Eintritt in die Vorlage die bekannte Zersetzung erleidet. Einem durch unterbrochenes Erwärmen hervorgebrachten Zurücksteigen der Vorlageflüssigkeit ins Destillationsgefäss wird zweckmässig durch zwei am Verbindungsrohr angebrachte genügend geräumige Glaskugeln begegnet. Nach Beendigung der Operation bringt man den Inhalt der Vorlage in einen Messcylinder und verdünnt mit Wasser auf 100 Kubikcentim. Als colorimetrische Vergleichsflüssigkeit benutzt man Lösungen von bekanntem Gehalt an neutralem chromsaurem Ammoniak, deren Darstellung sich aus der Zersetzungsgleichung des Chromoxychlorids ergiebt:



$$CrO_2Cl_2 + 4NH_4.HO = 2NH_4Cl + 2H_2O + CrO_4(NH_4)_2.$$

152 Theile chromsaures Ammoniak entsprechen demnach 71 Theilen Chlor. Geht man von einem Maximalchlorgehalt von 5 Proc. oder von 0,05 Grm. in 1 Grm. Bromkalium aus, so ergiebt sich aus der Proportion $71 : 152 = 0,05 : x = 0,107$ Grm. chromsaures Ammoniak, welches man in 100 Kubikcentim. Wasser zu lösen hätte, um die 5 Proc. Chlor entsprechende Färbung herzustellen.

---

1) Chem. Industrie 1880 p. 270.

Salpeter und Salpetersäure.

gelbe Salpeter, gewöhnlich Caliche azufrado ge-
det sich in den Salpeterlagern von Atacama und Tarapaca. Er
felgelb bis röthlichgelb gefärbt und hat nach Domeyko[1])
Zusammensetzung:

Chromsaures Natrium	0,90
Jodsaures Natrium	4,95
Salpetersaures Natrium	42,80
Salpetersaures Kalium	12,81
Schwefelsaures Kalium	4,59
Chlornatrium	16,63
Chlorlithium	0,12

tzündungen durch Salpetersäure. Dass Salpeter- mindestens 1,5 spec. Gew. im Stande ist, Pflanzenstoffe zu , lässt sich nach K. Kraut[2]) in folgender Weise zeigen. einen 25 Centim. langen und 40 Centim. hohen Kasten 15 bis n. hoch mit Sägespänen, Stroh, Heu u. dergl., stellt auf diese ein Kochglas oder einen Becherkolben, welcher 25 bis 100 tim. Salpetersäure von mindestens 1,5 spec. Gew. enthält, füllt en Raum des Kastens gleichfalls mit Heu, Stroh oder ähnlichem zertrümmert hierauf das Glasgefäss, so dass die Säure ausfliesst gut vertheilt, worauf man sogleich einen Holzdeckel fest auf- reits nach 1 bis 2 Minuten werden Dämpfe sichtbar; einige päter erscheint ein sehr dicker, weisser Rauch, von der zer- lpetersäure herrührend, welchem dann der Rauch des brennen- ackungsmaterials folgt. Oeffnet man nach 5 bis höchstens 10 vom Beginn des Versuches an gerechnet, den Deckel, so findet nhalt des Kastens mit lebhaft glimmender Kohle erfüllt, welche utritt der Luft entflammt und nicht selten das Holz des Kastens setzt. In anderen Fällen bedurfte es dieses Fortnehmens des nicht, um die wirkliche Entflammung hervorzurufen. — [3]) zeigt, dass die Entzündung von Heu, Stroh und sonstigem ngsmaterial selbst mit einer Salpetersäure von 1,4 spec. Gew.

Bildung von Ammoniumnitrit. R. Warington[4]) den, dass reines Wasser beim Abdampfen über einer Gas- oder amme Ammoniumnitrit aufnimmt, nicht aber beim Abdampfen etorte. Destillirtes Wasser nimmt ferner Salpetrigsäure auf, in offenen Gefässen im Zimmer steht, weniger im Freien. Zum der Salpetrigsäure ist das Verfahren von Griess am em- sten, nach welchem das mit Salzsäure angesäuerte Wasser mit

Annal. des Mines 19 p. 325.
Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 301.
Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 597.
Chemic. News 43 p. 141.

einigen Tropfen Sulfanilsäure, dann mit salzsaurem Naphtylamin versetzt wird. — Nach A. R. Leeds[1]) bilden sich beim Ozonisiren der Luft durch Phosphor ausser Ammoniumnitrit gleiche Molecüle Ozon und Wasserstoffsuperoxyd.

Die Unlöslichkeit des 6 bis 12 Proc. Silicium enthaltenden Roheisens in Mineralsäuren macht dasselbe nach H. Uelsmann in Königshütte (D. R. P. Nr. 12,464) geeignet zur Herstellung von Gefässen und Apparaten zur Herstellung oder Aufbewahrung von Säuren.

Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate.

Zur Herstellung von phosphorsaurem Natrium aus natürlichen Phosphaten werden diese nach W. J. Williams in Chester (Engl. P. 1880 Nr. 993) gepulvert, mit Chlornatrium und Kohlenpulver gemischt, in einer Retorte geglüht und unter Umrühren Luft und überhitzter Wasserdampf darüber geleitet. Die entweichende Salzsäure wird in entsprechender Weise verdichtet, der Rückstand ausgelaugt und die Lösung zum Krystallisiren des Natriumphosphates hingestellt. — W. A. Hills in Saltney (Engl. P. 1880 Nr. 1512) will Tri- und Dicalciumphosphat durch Zersetzen von Natriumphosphat mit Calciumthiosulfat aus Sodarückständen herstellen.

Superphosphat. Wenn fein gemahlene Kalkphosphate mit verdünnter Schwefelsäure behandelt werden, so bleiben oft 10 bis 20 Proc. der Gesammtphosphorsäure ungelöst, falls die mineralischen Phosphate nicht staubfein gemahlen waren. H. und E. Albert in Biebrich a. Rh. (D. R. P. Nr. 12,501) erreichen nun eine vollständige Aufschliessung dadurch, dass sie die Kalkphosphatmehle etwa 1 Stunde nach ihrer Mischung mit Schwefelsäure durch einen Nassmahlgang laufen lassen. Hierzu eignet sich am besten ein solcher mit laufendem Bodensteine und ruhendem stellbarem Obersteine. Durch Filterpressen mit Auswaschung lässt sich aus dieser aufgeschlossenen Masse die gesammte Phosphorsäure gewinnen, soweit sie nicht als Thon- und Eisenphosphat in schwerlöslicher Form vorhanden ist. — Thonerde und Eisenoxyd haltige Phosphate werden nach J. Knight in Widnes (Engl. P. 1880 Nr. 5374) geröstet, gepulvert und dann mit Schwefelsäure von 60° B. behandelt, wodurch unlösliches Thonerde- und Eisensulfat gebildet wird, Phosphorsäure geht in Lösung.

Wenn man nach Ch. Delattre[2]) durch Fällen von Monocalciumphosphat mit Kalkwasser erhaltenes Bicalciumphosphat, welches bei 100° getrocknet der Formel $CaHPO_4 . 2H_2O$ entspricht, mit der 10fachen Menge Wasser kocht, so zerfällt ein Theil derselben nach der Gleichung $4\,CaHPO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + CaH_4(PO_4)_2$ oder

1) Chemic. News 43 p. 97.
2) Bullet. de la soc. chim. 35 p. 358.

$aO,HO,PO_5) = 3\ CaO,PO_5 + CaO,2HO,PO_5$. Eine kalt ge- Lösung des Bicalciumphosphates, welche im Liter 108 Milligrm. n enthält, wird beim Kochen vollständig in obiger Weise zerlegt. i der Untersuchung der Löslichkeit des Tricalcium-hates in neutralen Ammoniaksalzen fand A. Terreil[1]) denselben Lösungscoëfficienten für 100 Th. der angewendeten o dass umsomehr Calciumphosphat in Lösung geht, jemehr Am-alz vorhanden ist.

lgendes sind die Coëfficienten für die wichtigsten Säuren, nach- in Ammoniaksalz umgewandelt waren:

Säuren	Angewendete Säuremenge	Löslichkeits-coëfficient für 100 Gew.-Th. Säure
rasserstoffsäure	3,1005 Grm.	0,650
„	6,8900	0,660
ersäure	8,5800	0,309
felsäure	7,5400	1,050
äure	22,9680	0,255
allisirte Weinsäure . .	1,0020	4,59
„ . .	5,0770	4,53
allisirte Citronensäure .	1,1040	6,95
„ .	3,742	7,08
säure	1,5645	1,07
. . . .	3,5462	1,18

nd Natronsalze haben ein geringeres Lösungsvermögen als Am-salze.

König[2]) zeigt dem entsprechend (vgl. Jahresbericht 1880 dass es unstatthaft ist, für 100 Kubikcentim. Citratlösung von ec. Gew. verschiedene Mengen von Superphosphat zu verwenden. nem zu Düngezwecken bestimmten präcipitirten Kalkphosphat bei Verwendung von 1 Grm. Substanz nach Petermann b. 1880 S. 344) ein Phosphorsäuregehalt von 30,08 Proc., bei dung von 2 Grm. Substanz ein solcher von nur 25,12 Proc. . Es wurden nun weitere Untersuchungen mit unwesentlichen hungen nach Petermann ausgeführt, welcher die Substanz) Kubikcentim. alkalischer Citratlösung von 1,09 spec. Gew. bei 37° während einer Stunde digerirt, abkühlt, zu 500 Kubikcentim. und 100 Kubikcentim. des Filtrates mit 60 Kubikcentim. sialösung fällt. Die alkalische Reaction der Citratlösung ist nur perphosphaten gerechtfertigt; es wurde daher bei dem vorliegen-eutralen Material eine neutrale Citratlösung verwendet. Da slich nur der fünfte Theil der erhaltenen Lösung zur Fällung t wird, kann, um an Citratlösung zu sparen, bei recht gleich-

1) Bullet. de la Soc. chim. 35 p. 548.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. 49.

mässigem Material wohl mit halben Mengen gearbeitet werden, indem man die Hälfte der vorgeschriebenen Substanzmenge mit nur 50 Kubikcentim. Citratlösung digerirt und dem entsprechend dann auf 250 Kubikcentim. auffüllt. Bei der Fällung der Phosphorsäure mit Magnesialösung setzt man in der Regel, z. B. wenn durch Molybdänsäure abgeschiedene Phosphorsäure vorliegt, noch $^1/_3$ der Flüssigkeitsmenge an concentrirter Ammonlösung hinzu. Petermann's Vorschrift enthält keine Angabe darüber, ob dieser Ammoniakzusatz auch nach Zufügung der an sich schon stark ammoniakalischen, verhältnissmässig grossen Menge von Magnesia noch erforderlich ist. Derselbe könnte überflüssig sein, ja sogar schädlich dadurch wirken, dass er das Mitausfallen von Kalkphosphat begünstigte. Um den etwaigen Einfluss eines Ammoniakzusatzes festzusetzen, wurden von dem Filtrate jedes Versuches je zweimal 100 Kubikcentim. abgemessen und einmal nur 60 Kubikcentim. der gebräuchlichen Magnesialösung, das andere Mal ausserdem noch etwa 33 Kubikcentim. concentrirten Ammoniaks zugesetzt. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in folgender Tabelle, welche die Resultate der Untersuchung mit verschiedenen Substanzmengen enthält, mit aufgeführt:

Verwendete		Magnesiumphosphat erhalten in 100 Kubikcent. Lösung		Also an P_2O_5 gelöst von 100 Kubikc. Citrat	Phosphorsäure aus dem Phosphat gelöst in
Phosphatmenge	Citratlösung	ohne Ammoniakzusatz	mit Ammoniakzusatz		
Grm.	Kubikc.	Grm.	Grm.	Grm.	Proc.
0,5	100	0,0510	—	0,1632	32,64
1,0	100	0,0940	—	0,3008	30,08
0,6	50	0,1085	0,1080	0,3464	28,87
0,7	50	0,1225	0,1225	0,3920	28,00
0,8	50	0,1360	0,1360	0,4352	27,20
0,9	50	0,1420	0,1415	0,4536	25,20
2,0	100	0,1570	—	0,5024	25,12

Der Ammoniakzusatz ist offenbar ohne Einfluss auf die Fällung der Phosphorsäure gewesen. Mit steigender Phosphatmenge hat dieselbe Menge an Citratlösung auch absolut mehr Phosphorsäure gelöst, relativ dagegen hat ihr Lösungsvermögen ebenso regelmässig abgenommen: der Gehalt an Phosphorsäure wird, procentisch ausgedrückt, immer geringer. Zur Bestätigung dieses auffallenden Resultates wurde eine weitere Versuchsreihe mit einem geringwerthigeren präcipitirten Kalkphosphate ausgeführt. Hierbei wurde durchweg mit halben Mengen gearbeitet, in 100 Kubikcentim. des Filtrates die Phosphorsäure nach Petermann direkt mit 60 Kubikcentim. Magnesialösung und zwar ohne Zusatz von Ammoniak, gefällt, weitere 100 Kubikcentim. wurden in einer Platinschale eingedampft und nach Fresenius eingeäschert, um die Citronensäure zu zerstören (vergl. S. 312), deren

;enwart bekanntlich hemmend auf die Ausfällung der Phosphorsäure :t; letztere wurde dann zunächst mit Molybdän abgeschieden. In :nder Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt:

vendete		Magnesiumpyrophosphat, erhalten in 100 Kubikcentim. Lösung nach Methode		Also an P_2O_5 gelöst von 50 Kubikcentim. Citrat nach Methode		Phosphorsäure aus dem Phosphat gelöst in Procent nach Methode	
e	Citratlösung	Petermann	Fresenius	Petermann	Fresenius	Petermann	Fresenius
.	Kubc.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Proc.	Proc.
	50	0,0600	—	0,0960	—	19,20	—
	50	0,0635	0,0650	0,1016	0,1040	16,98	17,33
	50	0,0680	0,0695	0,1088	0,1112	15,54	15,89
	50	0,0725	0,0740	0,1160	0,1184	14,50	14,80
	50	0,0770	0,0795	0,1232	0,1272	13,70	14,13
	50	0,0800	—	0,1280	—	12,80	—

Das Verhältniss zwischen Citratlösung und Phosphat ist also von em Einfluss auf das Resultat und müsste man zur Erzielung übermmender Zahlen stets eine gleich grosse Menge von aufschliess-a Phosphat auf die übliche Menge von Citratlösung verwenden, Bedingung, deren Erfüllung so gut wie unmöglich ist. Der Werth itronensauren Ammons als Reagens zur quantiativen Bestimmung urückgegangenen Phosphorsäure sinkt dadurch erheblich und doch man bis zur Auffindung eines genauer wirkenden Lösungsmittels lben sich weiter bedienen müssen. Es ist jedoch unbedingt erforderdass stets nach ein und derselben Vorschrift gearbeitet wird, um die rmeidlichen Differenzen möglichst zu verringern. Jedenfalls dürfte :h empfehlen, bei Mittheilung einschlägiger Bestimmungen auch die wendeten Substanzmengen zu erwähnen.

A. Herzfeld und G. Feuerlein[1]) bezweifeln die Angabe von lens (Jahresb. 1880 S. 345), dass die Phosphate beim Lösen in oniumcitrat in citronensaures Calcium und phosphorsaures Amum zersetzt werden. Sie sehen in der lösenden Wirkung des Amumcitrates auf Calciumphosphat lediglich eine Doppelsalzbildung. Bestätigung dieser Ansicht versuchten sie, das der Doppelverbin- $Na_2NH_4PO_4.12H_2O$ (oder $2\ NaO,NH_4O,PO_5 + 24\ HO$) ent-:hende Kalksalz durch Uebersättigen einer Lösung von präcipitirtem phorsaurem Kalk in Ammoncitrat mittels Ammoniaks zu erhalten. elbe fiel in der That krystallinisch oder amorph aus, sobald die ung eine genügende Menge von $^2/_3$ phosphorsaurem Kalk enthielt, zwar sowohl beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas, als auch a Uebersättigen der Lösung mit concentrirtem wässerigem Ammoniak. wurde mit ebensolchem Ammoniak ausgewaschen, zeigte jedoch auch h längerem Auswaschen immer noch beim Erhitzen auf dem Platin-

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. 191.

blech eine vorübergehende Schwärzung. Das ausgefallene Salz hatte die Zusammensetzung $CaNH_4PO_4 + x H_2O$, wenngleich keine genaue Ammoniak- und Wasserbestimmung ausgeführt werden konnte, weil dasselbe beim Trocknen gleichzeitig mit Wasser mehr oder weniger Ammoniak abgiebt. Es scheint demnach bei Berücksichtigung der Analogie des phosphorsauren Natrons in hohem Grade wahrscheinlich, dass der $^2/_3$ phosphorsaure Kalk als solcher in der Lösung vorhanden ist, dass also keine Umsetzung zu citronensaurem Kalk einerseits und phosphorsaurem Ammoniak andererseits stattgefunden hat. Eine Bestätigung der Ansicht, dass der $^2/_3$ phosphorsaure Kalk sich als Ammoniakdoppelsalz in Lösung befindet, liegt auch darin, dass phosphorsaure Ammoniakmagnesia mit viel grösserer Leichtigkeit sich in citronensaurem Ammoniak löst als $^2/_3$ phosphorsaure Magnesia. Versuche, um festzustellen, ob die Bildung des phosphorsauren Ammoniakkalksalzes, wie solches als Niederschlag durch Zusatz von concentrirtem Ammoniak erhalten worden war, unter Umständen von Einfluss auf die Resultate der Petermann'schen Methode sein könnte, zeigten, dass der Kalkgehalt des Niederschlages in dem Maasse wächst, als der Gehalt der Flüssigkeit an citronensaurem Ammoniak abgenommen hat. Der dadurch bedingte Fehler steigt mit der Concentration der angewendeten phosphorsauren Kalklösung, bezieh. mit der Abnahme des Gehaltes der Lösung an Ammoniumcitrat. Der auch von Tollens hervorgehobene Kalkgehalt des Petermann'schen Niederschlages muss sich also durch einen Zusatz von citronensaurem Ammoniak (wahrscheinlich auch von citronensaurem Kali oder citronensaurem Natron) verringern bezieh. ganz aufheben lassen, ohne dass doppelte Fällung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia nothwendig ist. Uebrigens würde bei Anwendung der Uranmethode der Fehler auch vermieden werden; freilich muss alsdann ein wenn auch geringer Citronensäuregehalt des Niederschlages durch geeignete Behandlung zerstört werden, da Citronensäure die Uranreaction stark beeinflusst. Diese Beobachtungen erklären auch, dass nach Petermann's Methode bei hochgradigen Superphosphaten stets etwas mehr assimilirbare Phosphorsäure gefunden wird als Gesammtphosphorsäure.

Brunner wendet bei Superphosphaten 5 Grm. Substanz auf 100 Kubikcentim. Ammoniumcitrat von 1,09 spec. Gew. an und davon nach dem Auffüllen zu 500 Kubikcentim. 50 Kubikcentim. = 0,5 Grm. Substanz zur Magnesiafällung. Da das Superphosphat zum grössten Theil aus $^1/_3$ phosphorsaurem Kalk bezieh. freier Phosphorsäure besteht, so macht sich die grössere Menge des in Lösung vorhandenen phosphorsauren Kalkes nicht so geltend als bei Versuchen mit präcipitirten Phosphaten. Der erhaltene Fehler ist trotzdem immer bedeutend genug, er beträgt 0,37 Proc. P_2O_5 zu viel. Herzfeld und Feuerlein bestimmen nun die Gesammtphosphorsäure und die Menge in Ammoncitrat unlöslicher Phosphorsäure. Die Differenz giebt die sogenannte assimilirbare Phosphorsäure. Zieht man von letzterer die wasserlösliche

ab, so erhält man die zurückgegangene Phosphorsäure. 300 Grm. feste Citronensäure werden in einer Schale mit 400 Kubikcentim. Wasser übergossen und mit 325 Grm. fein zerriebenem käuflichem kohlensaurem Ammoniak versetzt. Nach dem Eintragen des Ammoniumcarbonates lässt man unter häufigem Umrühren eine Stunde stehen und verdünnt zum specifischen Gewicht 1,105, wobei man ziemlich genau 1,5 Liter Flüssigkeit erhält. Auf diese Art erzielt man stets eine gleichmässige Lösung. Der Vorwurf, welchen Crispo[1]) der Bestimmungsmethode der assimilirbaren Phosphorsäure macht, dass das Ammoniumcitrat, dessen man sich bedient, in verschiedenen Laboratorien und in verschiedenen Ländern eine verschiedene Lösungskraft besitzt, ist begründet. Die allgemeine Annahme dieser oder einer derselben ähnlichen Bereitungsweise des Ammoncitrates kann allein diesen Uebelstand heben; die Bereitung der Lösung nach Petermann's Methode ist hierfür nicht geeignet. Von präcipitirten Phosphaten werden 2 Grm., bei Superphosphaten 5 Grm. und bei Ammoniaksuperphosphaten 10 Grm. mit Ammoncitratlösung fein zerrieben, in ein 100-Kubikcentim.-Kölbchen gespült, eine Stunde bei 35 bis 38° stehen gelassen und dabei häufig geschüttelt. Bei Superphosphaten muss zuerst die im Wasser lösliche Phosphorsäure ausgewaschen und der Rückstand vom Filter mit citronensaurem Ammoniak in das 100-Kubikcentim.-Kölbchen gespült werden. Nach Verlauf einer Stunde wird abfiltrirt und der Rückstand auf dem Filter mit 150 Kubikcentim. Ammoncitrat ausgewaschen, zu welchem Zwecke man an dem unterstehenden Becherglase das Volumen von 250 Kubikcentim. markirt. Hierbei ist zu beobachten, dass man sich eines Filters von gutem Filterpapier und eines Trichters mit Saugröhre bedienen muss. Analysen, bei denen man zum Filtriren und Auswaschen mehr als 2 Stunden gebraucht hat, geben stets ungenaue Resultate, weil es dann nicht gelingt, den $^2/_3$ phosphorsauren Kalk vollständig herauszuwaschen. Wasser darf zum Auswaschen statt des Ammoncitrates deshalb nicht verwendet werden, weil alsdann stets bedeutende Mengen $Ca_3P_2O_8$ (oder $3\ CaO,PO_5$) durch das Filter gehen und ganz falsche Resultate gefunden werden. Das Filter wird darauf in einer Platinschale verascht (wenn nöthig mit etwas Salpetersäure befeuchtet), die Hauptmasse in ein mit einem Uhrglas zu bedeckendes Bechergläschen gebracht, der Rest in etwas Salpetersäure gelöst, nachgespült und das Ganze unter Zusatz von 7 bis 10 Kubikcentim. Salpetersäure 10 Minuten gekocht, darauf durch ein kleines Filter in einen 100-Kubikcentim.-Kolben filtrirt und das Filter mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Kalilauge neutralisirt, bis der entstehende Niederschlag von phosphorsaurem Kalk nur langsam verschwindet, und nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt. Die Flüssigkeit giesst man in eine Flasche, welche 25 Kubikcentim. essigsaures Natron (100 Grm. essigsaures Natron, 100 Kubikcentim. Essigsäure, 1000 Kubikcentim. Wasser) ent-

1) Journ. d'Agricult. prat. Juli 1880.

hält, schüttelt um und spült das Maassgefäss mehrmals mit der Flüssigkeit aus. Zweimal 50 Kubikcentim. dieses Gemenges werden mit Uranlösung titrirt.

Es wurde ferner versucht, ob nach der Petermann'schen Methode verschiedene Resultate bei Anwendung verschiedener Substanzmengen gefunden würden. Je 0,5, 1 und 2 Grm. von präcipitirtem Phosphat wurden nach obiger Methode behandelt und dabei erhalten:

bei 0,5 Grm.	6,74 Proc.	P_2O_5	als $Ca_3P_2O_8$
„ 1 „	7,46 „	„	„ „
„ 2 „	7,59 „	„	„ „

Es ist also, falls man einmal eine genügende Menge Substanz anwendet, der Fehler bei verschiedenen Mengen Phosphat doch nicht so gross, als König findet. Jedenfalls ist der Unterschied in den Resultaten bei Anwendung von genügender Menge Substanz (nicht zu grossen und nicht zu kleinen) so geringfügig, dass er wohl vernachlässigt werden kann. Es ist durchaus ungerecht, der Methode den Vorwurf des Mangels an Genauigkeit gegenüber derjenigen der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure zu machen. Wie das citronensaure Ammoniak keine genaue Grenze zieht zwischen $^2/_3$ und gesättigtem phosphorsaurem Kalk, ebenso wenig thut es das Wasser zwischen $^1/_3$ und $^2/_3$ gesättigtem. Es wurden 10 Grm. Phosphat mit 1 Liter Wasser 3 Tage geschüttelt, in Lösung gingen dabei 0,213 Grm. P_2O_5 für 1 Liter Wasser, bei einem anderen Phosphat aber 0,151 Grm. Beim späteren Auswaschen mit Wasser gab dieses letztere noch 0,079 Grm. an 1 Liter Wasser ab und würde diese Zahl bei Anwendung von 20 Grm. Substanz auf 1 Liter einen Fehler von 0,75 Proc. Phosphorsäure bedingen, d. h. enthält das betreffende Superphosphat phosphorsauren Kalk, so findet man stets bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure bei Anwendung der üblichen Methode 0,75 Proc. P_2O_5, welche als $^2/_3$ phosphorsaurer Kalk vorhanden sind, wobei noch nicht einmal in Betracht gezogen ist, dass die Löslichkeit des $^2/_3$ phosphorsaurem Kalkes in einer Lösung von $^1/_3$ phosphorsaurem Kalk wahrscheinlich grösser ist als in reinem Wasser. Da hier eine physikalisch lösende Wirkung vorliegt, wächst dieser Fehler ausserdem annähernd im umgekehrten Verhältniss der angewendeten Substanzen. Die Trennung des $^2/_3$ von $^1/_3$ phosphorsaurem Kalk mittels Wasser ist also ebenso unvollkommen oder unvollkommener als die des gesättigten und $^2/_3$ gesättigten phosphorsauren Kalkes mittels Ammoncitrates; es ist demgemäss falsch, der Methode der Bestimmung der sogenannten assimilirbaren Phosphorsäure gegenüber der der wasserlöslichen in dieser Beziehung den Vorwurf der Ungenauigkeit zu machen.

A. Grupe und B. Tollens[1]) haben gesucht, andere Lösungsmittel zu finden, deren Bereitung und Anwendung sicherer und weniger

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 754 und 1012.

ndlich ist und deren Wirkungsweise weniger von Qualität und itāt der angewendeten Materialien abhängig ist als das Ammonium-

Zuerst versuchten sie die Wirkung von Salpetersäure verschie- Concentration gegen Di- und Tricalciumphosphat, verliessen diese ald wieder, weil sie selbst in grosser Verdünnung stets fast alle hate löste. Salzsäure würde ebenso gewirkt haben, Essigsäure sen- und Aluminiumsulfat nicht oder sehr schwer, sehr schwache ensäure bot dagegen Aussicht auf Erfolg. Nach verschiedenen suchen wurde bei $^1/_4$procentiger Lösung stehen geblieben und ubikcentim. einer Lösung von 2,5 Grm. Citronensäure zu 1 Liter auf 1 Grm. des mit der Lösung sehr leicht angeriebenen Phos- angewendet, unter häufigem Schütteln 1 Stunde bei gewöhn- Temperatur digerirt und dann mit 0,5 Liter Wasser ausgefällt. Flüssigkeit löst Dicalciumphosphat, $CaHPO_4 . 2H_2O$ (oder *HO,PO*$_5$ + *4 HO*), in 5 bis 10 Minuten, fast ebenso phosphor- Ammoniummagnesium; phosphorsaures Eisen- und Aluminium- at wurde stark angegriffen oder gelöst und von Tricalciumphos- st sie wechselnde Mengen je nach der Bereitung des Salzes. Von feiner Knochenerde löste sich auf obige Weise digerirt 11,6 Proc. en an Phosphorsäure, von natürlichen Phosphaten je nach ihrer ffenheit mehr oder weniger; so gaben Mejillonesphosphat 16,10, phosphat 16,0 Proc. und von mineralischen Phosphaten: cher Phosphorit von Albalat 0,5, Nassauer Phosphorit 3,8 Proc. r ersten Digestion ab und, als vom Nassauer Phosphorit der un- Rückstand gesammelt und 1 Grm. desselben mit 400 Kubik- . Lösung wieder zerrieben und digerirt und dies ein drittes Mal holt wurde, lösten sich bei der 2. Digestion 2,55 Proc. des Rück- s und bei der 3. Digestion 1,25 Proc. des Rückstandes. Es löst lso von den schwer zersetzbaren Phosphaten wenig, von den r angreifbaren mehr Phosphorsäure. Aehnliches findet bei An- ng aller übrigen Lösungsmittel, so auch beim citronensauren n und mit Kohlensäure haltendem Wasser statt und ganz ähn- wird auch in der Erde geschehen, wenn die Phosphate zur Er- ng der Pflanzen in den Boden gebracht werden. Die $^1/_4$procentige g wirkt sehr gleichmässig, die auftretenden Unterschiede sind sehr und auch bei Anwendung von 2 Grm. desselben Phosphates auf Kubikcentim. Lösung wird procentisch nicht viel weniger gelöst i Anwendung von 1 Grm. Die oben angegebene Digestion von nde löst zwar etwas mehr Phosphorsäure als eine Digestion von inuten, welche für reines Dicalciumphosphat genügt; die Dauer iner Stunde ist aber vorzuziehen, weil bei der grösseren Zeit nicht zu vermeidende Unterschiede in der Dauer des Digerirens, rens u. s. w. weniger ins Gewicht fallen als bei nur 10 Minuten. ie Wirkung der $^1/_4$procentigen Citronensäurelösung auch quantitativ les im Boden vorhandenen Kohlensäure haltigen Wassers entspricht, ie Anwendung dieser Lösung zur Bestimmung der „halb- oder

bodenlöslichen" Phosphorsäure dienen kann und ihre Resultate mit den Ergebnissen der Düngeversuche stimmt, müssen die letzteren lehren. Uebrigens möchte die Frage: was ist bodenlösliche Phosphorsäure, wohl schwer zu beantworten sein um so mehr, als dieselben Phosphate (z. B. Knochenmehl) sich auf verschiedenem Boden sehr verschieden verhalten können. Die Bestimmung dieser Phosphorsäure kann ähnlich wie die Bestimmung der löslichen Theile der Erde (ob mit Salzsäure oder anderen Lösungsmitteln) nur eine rein conventionelle, durch Uebereinkunft zu regelnde sein (vgl. Liebig S. 324).

Um in der Lösung von citronensaurem Ammon eine sichere genaue Phosphorsäurebestimmung zu erhalten, wurde die Lösung (stets 100 Kubikcentim. der auf 500 Kubikcentim. verdünnten Lösung, wie sie Petermann und Brunner zur Bestimmung verwenden) mit 2 Grm. reinem gebranntem Kalk abgedampft und dann in einer Muffel die organische Substanz fortgebrannt. Auf diese Weise lässt sich ohne jeglichen Verlust völliges Weissbrennen erzielen und die Schwierigkeiten, welche mit der Anwendung von kohlensaurem Natrium, Salpeter und dergl. verbunden sind, welche Fresenius, Neubauer und Luck hervorheben und welche zu der bekannten Differenzmethode geführt haben, fallen weg. Noch leichter als in dem concentrirten citronensauren Ammon lässt sich in der $^1/_4$procentigen Citronensäure auf gleiche Weise, d. h. durch Abdampfen von 100 Kubikcentim. der zu 500 Kubikcentim. aufgefüllten Lösung mit 2 Grm. Kalk, die Phosphorsäure fixiren und die organische Substanz zerstören. Die weiss gebrannte Masse wird behutsam und allmählich in einen bedeckten, feuchten Erlenmeyer'schen Kolben gebracht, vorsichtig mit mehr Wasser und dann Salpetersäure gelöst und mit Molybdänsäure dann die Phosphorsäure bestimmt. Immerhin ist jedoch das Abdampfen von 100 Kubikcentim. im Wasserbade langwierig und in der That lässt sich in der $^1/_4$procentigen Citronensäure die Phosphorsäure direkt mit Molybdänsäure und nachher Magnesiamixtur bestimmen; doch scheint ein kleiner Verlust (0,2 bis 0,3 Proc.) gegenüber der Bestimmung in der mit Kalk geglühten Masse sich zuweilen einzustellen, in anderen Fällen dagegen waren die Resultate genau. Vielleicht kann man auch in dieser Lösung die Phosphorsäure titriren. Es versteht sich ferner von selbst, dass mit der $^1/_4$procentigen Citronensäure eine Differenzmethode nach Art der von Fresenius, Neubauer und Luck empfohlenen möglich ist. Entgegen der Angabe von Herzfeld und Feuerlein glauben Grupe und Tollens auch jetzt noch gefunden zu haben, dass die Phosphate, welche sich in dem genannten Reagens lösen, in citronensaures Calcium und phosphorsaures Ammonium umgewandelt werden; ersteres wird darauf von dem Ueberschuss der Lösung aufgenommen. Neben dieser hauptsächlich stattfindenden Reaction treten vielleicht in geringem Maasse Nebenreactionen ein, wie es eben das Gleichgewicht der in der Lösung befindlichen Substanzen verlangt.

gner und R. Hercher[1]) haben eine Anzahl Eisen hal- erphosphate, deren wasserlösliche Phosphorsäure zu 10 durch Natriumacetat fällbar, mithin nicht titrirbar war, in eise untersucht. In 25 Kubikcentim. des in üblicher Weise wässerigen Auszuges wurde nach der Molybdänmethode die re bestimmt; ferner wurden 25 Kubikcentim. des nämlichen atauszuges mit 20 Kubikcentim. Ammoncitratlösung (1 Liter moncitratlösung von 1,09 spec. Gew. mit 50 Kubikcentim. n Ammoniak versetzt), 45 Kubikcentim. 5procentigem Am- 15 Kubikcentim. Magnesiamixtur versetzt. Nach etwa Stehen wurde filtrirt und der Niederschlag in bekannter r behandelt. Im Durchschnitt deckten sich die Resultate oden vollkommen, während in den einzelnen Fällen der häufig grösser ist, als er unter Parallelbestimmungen nach inmethode einerseits und unter Parallelbestimmungen nach ethode andererseits vorzukommen pflegt. Die Unregel- der Differenzen zwischen den Resultaten der Molybdän- d denen der Citratmethode kann also nicht auf ungenaue ckgeführt werden, sondern sie muss in der verschiedenen tzung der betreffenden Superphosphatlösungen ihren Grund itere Untersuchungen zeigten, dass die Phosphorsäurefällung art von Ammoncitrat eine unvollständige ist; überall da e Phosphorsäure mit einem nichtflüchtigen Körper (Eisen, lcium) verbunden war, ging von diesem so viel in den Nie- ier, dass jenes Minus nicht nur gedeckt wurde, sondern noch Milligrm. Phosphorsäure entsprechender Ueberschuss ent- besondere scheint der Kalk sehr geeignet zu sein, den Nie- - vermuthlich in Form und Calciumcitrat — zu verunreinigen. relative Kalkgehalt einer Superphosphatlösung nur unge- noch ist als der einer Tricalciumphosphatlösung, so muss bei hat-Untersuchungen auch der durch den Kalkgehalt ent- hler ein weit geringerer sein als bei vorstehenden Versuchen umphosphat; es ist daher begreiflich, dass bei den obigen hatanalysen die Resultate der Citratmethode sich mit den änmethode in der Regel und im Durchschnitt decken, und ative Kalkgehalt der Superphosphatlösungen bekanntlich so müssen Fälle vorkommen, in denen die Citratmethode l negative Abweichungen von den Resultaten der Molybdän- ibt. Danach erscheint es nicht zweifelhaft, dass die Citrat- weit ausgebildet werden kann, dass sie zur Bestimmung der hen Phosphorsäure in nicht titrirbaren Superphosphaten recht bar sein wird.

ntersuchung der Frage, ob das Ammoncitrat ein vollkommen Mittel ist, um Phosphate verschiedener Zersetzbarkeit, wie

---

[1]) ndwirthschaftl. Versuchsstat. 26 p. 1; Dingl. Journ. 241 p. 229.

sie in Handelsdüngern vorkommen, von einander zu trennen, erschien die grosse Verdünnung des Citratauszuges, wie Petermann sie vorschreibt, unbequem. Es wurde daher die Petermann'sche Methode in folgender Weise ausgeführt: Das Phosphat wurde mit etwas Citratlösung angerieben und unter Verbrauch von im Ganzen 100 Kubikcentim. Citrat in einen Viertelliterkolben gespült, die Mischung genau 1 Stunde lang bei 36 bis 38° im Wasserbade digerirt, mit destillirtem Wasser zur Marke aufgefüllt und filtrirt. 50 Kubikcentim. des Filtrates wurden mit 25 Kubikcentim. 8procentigem Ammoniak und darauf mit 15 Kubikcentim. Magnesiamixtur (unter Umrühren allmählich zugefügt) versetzt. Nach ungefähr 15 Stunden wurde filtrirt, der Niederschlag mit 2,5procentigem Ammoniak ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Im Einklang mit den von A. König erhaltenen Resultaten haben diese Versuche weiter ergeben, dass aus einem Phosphat verhältnissmässig um so mehr Phosphorsäure gelöst wird, je grösser der Ueberschuss von Ammoncitrat ist, woraus man zunächst ersieht, dass Brunner's Vorschlag, einen geringeren Ueberschuss von Ammoncitrat anzuwenden, als Petermann vorgeschlagen, nicht annehmbar ist und dass die Anwendbarkeit des Ammoncitrats überhaupt schwerwiegende Mängel hat. Es ergab sich ferner, dass 0,5 Grm. citratlösliche Phosphorsäure im Superphosphat weit mehr, fast doppelt so viel Ammoncitrat in Auflösung beanspruchen, als die gleiche Menge citratlöslicher Phosphorsäure im präcipitirten Phosphat. Im Phosphoritsuperphosphat ist neben Calciumphosphat viel Calciumsulfat vorhanden, welches im präcipitirten Kalkphosphat fehlt; nun wird aber das Ammoncitrat nicht nur das Calciumphosphat in Calciumcitrat und Ammonphosphat (vgl. S. 312), sondern auch das Calciumsulfat in Calciumcitrat und Ammonsulfat umwandeln; beim Superphosphat muss also nicht nur das in ihm enthaltene Calciumphosphat, sondern auch das Calciumsulfat sättigend auf das Ammoncitrat wirken. Demnach muss das Ammoncitrat auch aus dem präcipitirten Phosphat erheblich weniger Phosphorsäure lösen, wenn demselben Gyps beigemengt wird, wie Versuche auch bestätigen. Weit geringer muss natürlich die schädigende Wirkung des Gypszusatzes sein, wenn dieser erst nach stattgehabter Einwirkung des Ammoncitrates auf das Kalkphosphat geschieht. Daraus ergiebt sich, dass nicht nur das Mengenverhältniss zwischen Phosphat und Citrat, sondern ausserdem auch der etwaige Gypsgehalt des Phosphats sehr erheblich von Einfluss ist, so zwar, dass relativ um so weniger Phosphorsäure gelöst wird, je reicher an Gyps das Phosphat ist. Nimmt man hinzu, dass auch die Concentration und Reaction der Citratlösung, die Feinheit der Substanz, die Dauer der Einwirkung, die Temperatur, das mehr oder weniger häufige Umschwenken der Mischung bei der Ausfällung des Magnesianiederschlages das Resultat beeinflussen, so scheint nach Wagner die Citratmethode doch wohl nicht ganz brauchbar für die Düngercontrole. Um die Citratmethode brauchbar zu machen, scheint es vor allen Dingen nothwendig zu sein, Verhältnisse herzustellen, unter denen die

Kubikcentim. Citratlösung fähig sind, aus 1 bis 5 Grm. Phosphat unbeeinflusst von etwaigem Gypsgehalt) stets die verhältnissmässig he Phosphorsäuremenge zu lösen. Bei einem Verhältniss von m. Phosphat zu 100 Kubikcentim. Ammoncitrat (etwa 20 Grm. nensäure enthaltend) ist letzteres in sehr grossem Ueberschuss vor- n, und wenn es nun trotzdem nicht im Stande ist, alle „citratlös- Phosphorsäure in Lösung zu bringen, so wird vermuthlich das in ösung sich anhäufende Calciumcitrat es sein, welches die Fähig- les Ammoncitrats, neue Mengen von Calciumcitrat aus Calcium- hat bezieh. Calciumsulfat zu bilden, abschwächt. Entfernt man das Calciumcitrat aus der Lösung, etwa durch Zusatz von Ammon- t, so wird ein besseres Resultat erzielt. Es ist demnach möglich, nan auf diesen oder ähnlichen Wegen zu einer Abänderung der methode gelangen kann, welche zunächst die Hauptfehlerquellen ben auf ein zu vernachlässigendes Minimum herabdrückt.

Nach A. Stutzer[1]) ist es am zweckmässigsten zur Bestimmung tratlöslichen Phosphorsäure stets 5 Grm. Substanz mit 500 Kubik- n. alkalischer Citratlösung (die Citratlösung wird hergestellt durch von 200 Grm. Citronensäure in so viel Ammoniak, dass die Lösung orallinpapier schwach alkalisch reagirt, dann werden 20 Kubik- n. 10proc. Ammoniak zugefügt und auf 1 Liter aufgefüllt) 2 Stdn. bei + 40° zu digeriren, schnell abzukühlen, mit Wasser auf 1 Liter rdünnen, zu filtriren, 50 Kubikcentim. Filtrat mit Salzsäure sauer achen, durch Brom zu oxydiren und nach Alkalisirung mit Am- ak die Phosphorsäure durch Molybdän zu fällen. Der Molybdän- rschlag setzt sich beim Erhitzen schnell ab und lässt sich gut ab- en. Die Methode hat den Vortheil, dass die citratlösliche Phosphor- direkt bestimmt wird, und nehmen sämmtliche Operationen kaum Zeit und Arbeit in Anspruch, als die Bestimmung der wasserlös- n Phosphorsäure mittels Molybdän. Es scheint, als ob die auf Uran, bei der direkten Fällung der Phosphatlösung mittels Chlormag- mmischung hindernd wirkende Citronensäure, bezieh. die durch dation daraus entstehenden, ebenfalls störenden Umsetzungsprodukte Citronensäure nicht durch einfache Oxydationsmittel, sondern nur h Glühhitze sich zerstören lassen, sie werden jedoch soweit zersetzt, die Molybdänfällung nach vorhergehender Oxydation sehr gut chführbar ist, und werden daher alle direkten Methoden zur Be- mmung der citratlöslichen Phosphorsäure, welche auf Umgehung der lybdänfällung beruhen, wenig Aussicht haben, in der Praxis allge- ne Anwendung zu finden, wenn man derartige Analysen mit möglichst senschaftlicher Genauigkeit ausführen will.

Nach Brunner und Wiesinger[2]) liefert die Molybdänmethode r dann zuverlässige Resultate, wenn der in Ammoniak gelöste gelbe

1) Chemikerzeit. 1881 p. 581.
2) Chem. Industrie 1881 p. 191.

Niederschlag durch Salzsäure neutralisirt und die Chlormagnesiumlösung unter Umrühren langsam eingetröpfelt wird. Die Behauptung Stutzer's, dass das durch die Magdeburger Conferenz vorgeschlagene „Extractionsverfahren" vor dem „Auswaschverfahren" unbedingt den Vorzug verdiene, wird widerlegt. Bei manchen Superphosphaten scheint es allerdings nicht auf etwas mehr oder weniger Wasser zur vollständigen Lösung aller löslichen Phosphorsäure anzukommen, bei anderen jedoch ist die Menge des Wassers sehr wesentlich. Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass sowohl für einzelne gewöhnliche Superphosphate, als ganz besonders für die durch so ausserordentlich hohen Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure ausgezeichneten Wetzlarer Doppel-Superphosphate die bisher übliche Extractionsmethode: Anreiben von 20 Grm. und Auffüllen auf 1 Liter nicht mehr ausreichend ist. Durch Anwendung grösserer Mengen Wassers für dieselbe Superphosphatmenge und in noch grösserem Maasse durch Auslaugen auf dem Filter werden wesentlich grössere Mengen von Phosphorsäure in wässrige Lösung gebracht, die doch auch folglich im Fabrikat in dieser löslichen Form enthalten sind und auf deren Bezahlung der Fabrikant also auch Anspruch hat. Für Mejillones- und andere Guanosuperphosphate kann vielleicht die alte Lösungsmethode bestehen bleiben, für alle anderen Superphosphate jedoch muss die Auswaschmethode zur Anwendung kommen, da die alte Methode zum Nachtheil des Fabrikanten zu niedrige Resultate ergiebt.

Nach Rich. Wagner[1]) wird in der Superphosphatfabrik von Albert (Biebrich) zur Bestimmung der assimilirbaren Phosphorsäure eine schwach alkalische citronensaure Ammoniaklösung verwandt, welche folgendermaassen bereitet wird: Es werden 250 Grm. krystallisirte Citronensäure gepulvert in wenig Wasser gelöst, und die Lösung unter allmählichem Zusatz von Ammoniak bis zum Eintritt der alkalischen Reaction neutralisirt, mit Wasser alsdann auf 1 Liter aufgefüllt und der Flüssigkeit 10 Kubikcentim. Ammoniak von 0,95 spec. Gew. zugegeben. Das spec. Gew. dieser Lösung ist 1,115. Die Darstellung einer neutralen citronensauren Ammoniaklösung ist schwierig. Die angeführte Lösung ist keine neutrale, denn sie enthält nach ihrer Bereitung bei genauer Sättigung der Säure noch die im Liter überschüssig zugesetzten 10 Kubikcentim. freies Ammoniak. Es gelingt die gleichmässige Darstellung dieser Lösung ohne Schwierigkeit, wenn man in die Citronensäurelösung einige Stückchen Lackmuspapier einwirft und deren Farbenumschlag beim allmählichen Ammoniakzusatz beobachtet. Die vermeintliche, doch in obigem Verfahren leicht zu vermeidende Schwierigkeit der Darstellung einer gleichmässigen Citratlösung als Reagens liessen Herzfeld und Feuerlein die Anwendung von Ammoniakflüssigkeit als bedenklich erscheinen, wie auch Crispo und Tollens und Grupe die Ungleichheit der Citratlösungen an verschiedenen Orten betonen.

---

1) Chem. Industrie 1881 p. 192.

rzfeld und Feuerlein wenden daher zur Darstellung der Citrat-ıg 300 Grm. Citronensäure und 325 Grm. käufliches kohlensaures non auf 1,5 Liter Flüssigkeit an. Die Lösung hat das spec. Gew. 5 und enthält eine gewisse, doch nicht näher bekannte Menge an ensaurem Ammoniak. Ein Vortheil in der Verwendung dieses Salzes icht zu sehen, wenn dasselbe nur zu dem Zweck gewählt ist, stets egelmässiges Reagens mit Leichtigkeit herzustellen, denn das käuf- kohlensaure Ammon ist ein Salz sehr wechselnder Zusammen-ng (vgl. S. 307).

Fresenius, Neubauer und Luck empfahlen zuerst zur Be-nung der zurückgegangenen Phosphorsäure 2 Gr. Superphosphat dem Auslaugen mit Wasser mit 100 Kubikcentim. neutraler Citrat-g von 1,09 spec. Gewicht $^1/_2$ Stunde bei 30—40 ^{0} zu digeriren. lie verwendet 1 Grm. Superphosphat und digerirt dasselbe mit ubikcentim. einer stark ammoniakalischen Citratlösung (aus 400 Gr. nensäure und 22procentigem Ammoniak bis zu 1 Liter) 1 Stunde gewöhnlicher Temperatur. Petermann führte bei schwach am-iakalischer Lösung von 1,09 spec. Gew. verschiedene Mengen der nalysirenden Substanzen ein, und zwar für 100 Kubikcentim. Citrat Grm. präcipitirtes Phosphat, 2 Grm. Phosphorit-Superphosphat, Grm. gemischten Dünger und digerirt bei 35—38 ^{0} 1 Stunde. unner empfahl bei Anwendung einer entschieden alkalischen Citrat-ung nach Petermann für 100 Kubikcentim. Citrat und Digestion 35 ^{0} die Anwendung von 2 Grm. präcipitirtem Phosphat, 5 Grm. perphosphat, 10 Grm. Gemischdüngern, Ammoniaksuperphosphat u. dgl. erzfeld und Feuerlein haben unter Anwendung von 100 Kubik-ntim. der vorher erwähnten, mit kohlensaurem Salz bereiteten Citrat-lösung empfohlen, das Verfahren Brunner's bezüglich der Mengen anzuwenden; als Digestionstemperatur wählen sie die von Petermann empfohlene, doch soll bei Superphosphaten zuerst die in Wasser lösliche Phosphorsäure ausgewaschen werden und der Rückstand vom Filter mittels citronensaurem Ammoniak in das 100-Kubikcentim.-Kölbchen gespült werden.

Mit gutem Erfolg kann man die Menge der Citratlösung mit ent-sprechender Verminderung der anzuwendenden Substanzmenge herab-setzen, und in dem direkten Verfahren der Bestimmung assimilirbarer Phosphorsäure, wie Verf. es in dem Biebricher Laboratorium angewandt hat, sehr zuverlässige Resultate erhalten. Er verwendet zur Extraction mit 40 Kubikcentim. Citrat: von hochprocentigen Superphosphaten mit 15—40 Proc. assimilirbarer Phosphorsäure 1 Grm., von gefällten Phos-phaten 1 Grm. und 2 Grm. von Phosphorit-Superphosphaten. Annähernd findet man hierin die gleichen Mengen Phosphorsäure auf entsprechende Citratmenge anderer Analytiker; nur die Menge des hochprocentigen Proc.) Superphosphates ist im Vergleich eine etwas hohe. Verf. hat ns, ohne das Resultat zu beeinflussen, eine reichliche Menge freier Phosphorsäure solcher Superphosphate vor der Digestion mit Citrat mit

verdünntem Ammoniak abgestumpft. Auch Brunner hat bereits geführt, dass die 100 Kubikcentim. der Petermann'schen Lösu ausreichend sind, um aus 5 Grm. solcher Doppelsuperphosphate säm liche assimilirbare Phosphorsäure in Lösung zu bringen.

Das Verfahren der Citrat-Analyse ist alsdann das folgende: gewogenen Mengen werden mit 40 Kubikcentim. Citrat im Mörser Feinste zerrieben, die Lösung mit der suspendirten Substanz hierbe ein 100-Kubikcentim.-Kölbchen übergeführt, die Mischung 1 Stunde 40° digerirt und nach Abkühlung auf 100 Kubikcentim. aufgefüllt filtrirt. Vom Filtrat fällt man 20, 40 oder 50 Kubikcentim. mit 50 Kul centim. der gebräuchlichen Chlormagnesiummischung, setzt 10 Kul centim. Ammoniak von 0,95 spec. Gew. zu, rührt kräftig um und filt nach 3stündigem Stehen den Niederschlag, den man in bekannter W mit verdünntem Ammoniak (1 Th. Ammon von 0,95 spec. Gew. 3 Th. Wasser) auswäscht. Die angeführte Chlormagnesiummenge gen in jedem Falle vollkommen, um alle Phosphorsäure bei bedeutend Ueberschuss von Chlormagnesium (wie Petermann betont) zu fäl Der Niederschlag wird alsdann auf dem Filter in Essigsäure gelöst, auf 100 Kubikcentim. 2 Kubikcentim. Salpetersäure zugefügt sind, das Filter dabei abwechselnd mit Säure und heissem Wasser aus waschen, und die Lösung nach Zusatz von Natriumacetatlösung mit U titrirt. Es ist dabei von Vortheil die durch Auswaschen des Fil etwas reichlich werdende Säuremenge vor der Titration im Wasser zum grösseren Theil wieder zu verdunsten.

Durch Titration des Niederschlages, wie sie Joulie anwen umgeht man die Fehler, welche die direkte Wägung des Niederschla oder die Wägung des nochmals gelösten und wieder gefällten Nied schlages mit sich bringt (vgl. S. 325). Ein längeres als dreistündi Absitzenlassen der wie angeführt behandelten Fällungen ist nicht nöt und konnten in dieser Hinsicht Differenzen durch Titriren solcher Nied schläge in verschiedener Zeit nicht gefunden werden, so wenig wie nachträgliches Abscheiden der Filtrate bei längerem, auch mehrtägig Stehen derselben beobachtet wurde. Ebenso ergaben vergleichende stimmungen, dass die Resultate der Titrationen besser übereinstimm als die der Wägungen, auch die der wiederholt ausgefällten Niederschlä und dass erstere die richtigen sind, da die durch wiederholte Operat der Fällung des zum Wägen bestimmten Niederschlages erhalten Werthe sich den Zahlen der Titration näherten. Bei an freier Sä reichen Düngern und Produkten der Fabrikation empfiehlt es sich, freie Säure vor Behandeln mit Citratlösung zum grösseren Theil du verdünntes Ammoniak abzustumpfen; es ist dieser geringe Ammoni zusatz nicht von nachtheiligem Einfluss, wie A. König behauptet. ist bei Anwendung des Titrirverfahrens wesentlich, dass man die citron sauren Salze durch Auswaschen des Magnesiumniederschlages v entfernt, da diese die Uranreaction wesentlich beeinflussen, und man den nachtheiligen Einfluss grosser Mengen salpetersaurer Salze

et, also zur Lösung des Niederschlages Essigsäure verwendet, der behufs Löslichhaltung des Phosphates beim Abdunsten der Säure ge Salpetersäuremengen zugesetzt sind. Selbstverständlich ist der der Uranlösung auf Ammoniaksalz haltige Phosphatlösung zu n. Verf. hat ferner den Einfluss einer höheren Temperatur beim iren der Superphosphate mit Citratlösung verfolgt, und ist bei se von einzelnen Düngern zu Resultaten gekommen, welche die ndung einer höheren Temperatur, wie die des kochenden Wasser-, 90—95^0, für dieselben als angebracht erscheinen lassen. Es ist re Temperatur unbedingt bei Analyse alter, sehr erhärteter Super-hate der Digestion bei 40^0 vorzuziehen. Zwar wurde gefunden, ei dieser hohen Temperatur auch ein geringer Theil der Phosphor- von rohem Phosphoritmehl in feinster Vertheilung gelöst wird, ist zu bedenken, dass dieses Verhalten dieses jungen amorphen hates kein auffallendes sein kann; Citratflüssigkeit von 40^0 löst erlauf einer Stunde eine nicht erhebliche Menge. Von älterem llinischen Phosphat, wie Apatit, wird durch die schwachalkalische lösung weder bei 40^0, noch bei 90—95^0 Phosphorsäure in Lösung rt. Verf. bemerkt, dass in allen Fällen bei Digeriren bei 90—95^0 lkalische Reaction der Lösung erhalten blieb. In den meisten n genügt die Extraction bei 40^0 vollständig, nämlich bei Unter-ng von gefällten Phosphaten und mässig altem Phosphoritsuper-hat; in sehr erhärteten Produkten entspricht, wie nachfolgendes anchen Beobachtungen herausgegriffene Beispiel zeigt, das Resultat nalyse bei 40^0 der nach Zusatz und Mischung zu erwartenden auf-lossenen Phosphorsäure des Düngers durchaus nicht. Ein sogen. uperphosphat, welches nach Mischung bei 16 Proc. Gesammtphos-äure 8 Proc. aufgeschlossene und 4 Proc. wasserlösliche enthalten te, zeigte bei 15,7 Proc. Gesammtphosphorsäure nur 0,8 Proc. rlösliche und nur 5,4 Proc. citratlösliche Phosphorsäure bei 40^0, gen, wie zu erwarten, 7,92 Proc. citratlösliche Phosphorsäure bei Es war dieses Fabrikat, das sonst bei völlig analoger Darstellung bis 8,4 Proc. citratlösliche Phosphorsäure bei 40^0 und etwa 4 Proc. erlösliche nach zahlreichen Analysen enthält, mit gleichen Säure-gen, wie sonst gebräuchlich, hergestellt und nur durch geringes Ver-n die Mischung zu heiss und alsdann ausnehmend hart und trocken orden. Die aufgeschlossene Phosphorsäure war nach Analyse bei 95^0 ausreichender Menge vorhanden, nur hatte, wie allein angenommen rden kann, die Citratflüssigkeit bei 40^0 nicht den das Phosphattheilchen hüllenden Gyps gelöst. Im Allgemeinen löst die schwach alkalische tratflüssigkeit den Gyps in reichlichem Maasse. 1 Grm. gefällter reiner ockener Gyps löst sich bereits in 1 Kubikcentim. kalter Citratflüssig-eit und zwar sofort, desgleichen erfolgt die Lösung von 0,5 Grm. rohem gebrannten gemahlenen Gyps durch 1—2 Kubikcentim. der Citrat-lüssigkeit sofort bei gewöhnlicher Temperatur und bleiben hierbei nur ie den natürlichen Gyps begleitenden geringen, nicht gypsartigen Bei-

mengungen ungelöst. Die Lösung scheidet auch beim Erwärmen nich aus. Wenn man annimmt, dass die Löslichkeit gefällter Phosphate a ihren Gehalt an gebundenem Wasser beruhe (und dass alsdann, wie au Tollens und Grupe zeigten, ein principieller Unterschied zwisch Di- und Tricalciumphosphat nicht existirt), so lässt sich erwarten, da nach Austreiben des gebundenen Wassers durch starkes Glühen (z. 1stündiges Erhitzen im vollen Brenner) sich die Löslichkeit in Citr sowohl bei 40° als bei 90 bis 95° verloren haben muss. In experime teller Prüfung bestätigten auch der gefällte phosphorsaure Kalk und d gefällte Eisenphosphat diese Voraussetzung, nicht so das gefällte Tho erdephosphat, das trotz der energischen Behandlung seine Löslichk in Citrat nur zum Theil eingebüsst hatte. Das in Citrat vollständig l liche Thonerdephosphat enthielt nach dem Glühen an citratlöslich Phosphorsäure bezogen auf die Gesammtmenge Phosphorsäure, bei 4 noch 29,85 Proc., bei 90° noch 78,94 Proc. derselben (vgl. S. 323).

Die in der Titration der Magnesiumfällung aus der Citratlösu gewonnenen Erfahrungen liessen sich ebenfalls mit gutem Erfolg die Art der Analyse der anderen Formen der Phosphorsäure in Düng verwenden. Verf. hat dieselbe mit guten Resultaten auch für die B stimmung der Gesammtphosphorsäure und der wasserlöslichen der Sup phosphate wie auch auf Analyse einiger Rohphosphate angewandt u in weitaus den meisten Fällen eine sehr gute, stets wenigstens eine Anbetracht der beschleunigten Analyse hinreichend genaue Uebere stimmung mit den Resultaten der Molybdän-Analyse erhalten. Z Bestimmung der Gesammtphosphorsäure in Superphosphaten genügt Lösung von 5 Grm. in 50 Kubikcentim. Salzsäure, der zweckmäs wenige Tropfen Salpetersäure zugefügt werden. Nach Lösen u Auffüllen auf 500 Kubikcentim. werden 50 Kubikcentim. Filtrat 15 Kubikcentim. Citrat versetzt und dann mit Chlormagnesium gefä und der Niederschlag wie in der Citratanalyse verarbeitet. Auch eisen- und thonerdehaltige Wasserlösung gewöhnlicher Superphosph lässt sich mit Erfolg in dieser Weise unter Citratzusatz analysiren. Di Bestimmungen der anderen Formen der Phosphorsäure unter Anwendu der Citratlösung, Fällung mit Chlormagnesium und Titration des angegebenen Vorsichtsmaassregeln behandelten phosphorsäurehaltig Niederschlags mit Uran geben in Folge der übereinstimmenden Result mit der Molybdänanalyse auch gleichzeitig eine weitere Schätzung Phosphorsäurebestimmung auf diesem Wege überhaupt, so dass m behaupten kann, die Methode, Phosphorsäure in Citrat mit Magnesia fällen und den Niederschlag zu titriren, ist eine genaue für Analyse Handelsdünger.

Man hat der Extraction der Phosphate mit Citratlösung wohl nic mit Unrecht den Vorwurf eines nicht wissenschaftlichen Verfahrens g macht, da das neutrale citronensaure Ammon kein exactes Lösungsmit für die in Betracht kommenden neutralen oder hydratisch basisch Phosphate sei. Es muss aber dieses Salz als Lösungsmittel für assimil

ure Phosphorsäure bei der Nothwendigkeit der Bestimmung derselben o lange beibehalten werden, als kein besseres Reagens, keine bessere Methode bekannt gegeben wird. Die zahlreichen Versuche, die zum weck des Ersatzes dieses Lösungsmittels in der Analyse angestellt orden sind, haben bisher nur negative Resultate ergeben: es gehört ierzu die Extraction der Dünger mit kohlensäurehaltigem Wasser, mit ösung von weinsauren, oxalsauren, kohlensauren Salzen. Gegen die n Tollens und Grupe neuerdings vorgeschlagene Extraction mit procentiger Citronensäurelösung lassen sich ebenso gut Einwürfe erben, vielleicht mehr, als gegen die Anwendung neutraler oder bei nalyse von Superphosphaten schwach alkalischer Citratlösung. Nach eobachtung Millot's ist auch bei vollständig neutralen Phosphaten die nwendung der alkalischen Citratlösung — entgegen den Forderungen önig's — zu befürworten, da phosphorsaures Eisen in ammonialischer Lösung sehr viel löslicher sein kann, als in neutraler Citratssigkeit. Nach Koninck und Thiriart in Lüttich ist gefällte osphorsaure Thonerde sehr leicht löslich in Ammoniak, nachdem beits Rivot früher feststellen konnte, dass dieses Salz in Ammoniak cht ganz unlöslich sei.

Will man nun der Citratlösung den Vorwurf des conventionellen ösungsmittels machen, so kann man dem entgegen halten, dass es die Wasserlösung der Superphosphate nicht minder ist, da Wasser nicht llein freie Phosphorsäure und saure phosphorsaure Salze, sondern auch eutrale Phosphate löst. Den strengsten Anforderungen der analytischen Kritik entspricht allein die Bestimmung der Gesammtphosphorsäure; die Lösung derselben mag mit Säure oder in der Schmelze geschehen, die Fällung der vollkommen gelösten Substanz mit Molybdän unter Berücksichtigung aller Vorschriften wird stets ein vollkommenes Verfahren bleiben. Die Nachtheile der Wasserlösung der Superphosphate sind bekannt; selbst strenge Uebereinkunft in der Methode konnte die Fehler derselben zum Schaden der Fabrikanten von künstlichen Düngern nicht beseitigen. Alle die Uebelstände werden durch ein correctes Verfahren n der Citratanalyse vermieden. Gyps und Phosphat sind in Citrat leicht löslich, ein Ausfallen der gelösten Bestandtheile findet bei genügender Concentration und Menge der Citratflüssigkeit nicht statt, der Magnesiumniederschlag aus der Lösung bietet ein weit reineres Object für die Weiterverarbeitung dar und die Titration desselben geschieht stets unter denselben Verhältnissen. Es ist somit die Citratanalyse als das correctere Verfahren der Werthbestimmung der Superphosphate zu Grunde zu legen, und es ist die allgemeine Annahme derselben und Forderung der gemeinsamen Bestimmung der assimilirbaren Phosphorsäure mit Citratlösung eine Nothwendigkeit.

Albert (Biebrich) empfiehlt die Lösung der Superphosphate mit citronensaurem Ammoniak und schliessliche Titrirung der Phosphorsäure mit Uran als die gleich schnelle, aber weit sichere und gerechtere Werthbestimmung derselben, als durch Wasserlösung, welche nach allgemein

vertretener Ansicht der Anwesenden durchschnittlich 1 von 16 Phosphorsäure, also 6 Proc. des Gehaltes zu wenig ergäbe; dieser Fehler steige aber in manchen Fällen zum Schaden der Fabrikanten noch weit höher und bis 15 Proc. Die Wasserlösung müsse als unbrauchbar erklärt werden, weil die leichte Zersetzbarkeit des an sich schwerlöslichen Monocalciumphosphates in Wasser, besonders bei Anwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde, welche sich in allen Phosphaten mehr oder weniger vorfänden, ein Ausfallen von phosphorsaurem Salz aus der Lösung bedinge; diese Ausscheidungen setzten sich öfters bis in die Titrirung fort. Es sei klar, dass so grosse Differenzen jede Berechnung unmöglich machten, den Fabrikanten schädigten, aber auch dem Analytiker lästig sein müssten. Noch unsicherer sei aber die Wasserlösung bei den immer häufiger verlangten Mischdüngern mit Kalisalzen und mit thierischem Stickstoffmaterial, für welche sie gar nicht mehr anwendbar sei. Es müsse aber doch eine Analyse angenommen werden, welche für alle Superphosphate passend sei und als solche habe sich seit Jahren die im Fabriklaboratorium angewandte und von Wagner mitgetheilte Analyse bewährt.

Nach E. Erlenmeyer[1]) ist es am wahrscheinlichsten, dass das Zurückgehen der Phosphorsäure in den Phosphoritsuperphosphaten hauptsächlich von dem Eisengehalt dieser Dünger herrührt und dass ein Aluminiumgehalt derselben höchstens bei sehr langer Aufbewahrung von Einfluss sein kann. Sowohl aus dem Monoferrophosphat als auch aus dem Monoferriphosphat wird beim Liegen an der Luft das in Wasser unlösliche Winckler'sche Salz gebildet. Entsteht es aus dem Ferrosalz, so wird nahezu die ganze Menge der in diesem Salz enthaltenen anfangs löslichen Phosphorsäure unlöslich, bildet es sich aus dem Ferrisalz, so können nahezu zwei Dritttheile der in diesem Salze enthaltenen Phosphorsäure unlöslich werden. Es ist desshalb wesentlich, wie sich das Winckler'sche Salz zu Ammoniumcitratlösungen verhält. Es zeigte sich, dass von saurer Citratlösung 41,2 Proc., von neutraler 42,1 Proc. und von ammoniakalischer 73,6 Proc. des im Salz enthaltenen Phosphorsäureanhydrids bei 1stündiger Digestion bei 35° gelöst werden. Merkwürdig ist das Verhalten des Trialuminiumphosphats gegen die drei Citratlösungen. Während die saure nur 3,0 Proc., die neutrale 6,6 Proc. an Phosphorsäure bei 35° in einer Stunde in Lösung bringt, löst die ammoniakalische Citratlösung das ganze Salz in 25 Minuten vollständig auf. Wenn nun in der That die zurückgegangene Phosphorsäure hauptsächlich als Winckler'sches Ferriphosphat (und vielleicht noch als ein in Wasser unlösliches Aluminiumphosphat) in den älteren Phosphoritsuperphosphaten enthalten ist, so muss man sich nach den angeführten Löslichkeitsverhältnissen wohl überlegen, ob man sich zur Werthbestimmung der Phosphoritsuperphosphate der neutralen oder der ammoniakalischen Citratlösung zu bedienen hat. Die Bildung eines Niederschlag

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1869.

n oxalsaurem Magnesium kann in einer mit Magnesiamixtur versetzten, xalsäure enthaltenden Flüssigkeit durch einen verhältnissmässig gegen Zusatz von Ammoniumcitrat vollständig verhindert werden, hrend bei einem sehr reichlichen Salmiakzusatz immer noch oxalsaure gnesia gefällt wird.

Zur Erledigung der Frage, ob ein beim Lagern nass gewornes Superphosphat durch künstliche Wärme sich wieder trocknen s, stellte S. Drewsen[1]) einige Versuche mit kleineren Mengen an, che er in einem gewöhnlichen Trockenapparat bei etwas über 100° knete. Die Analysen zeigten, dass der Rückgang jedenfalls sehr n ist; eine einzelne Probe zeigte sogar eine unbedeutende Zunahme Löslichkeit. Als indessen ein Anderer die Analysen von so getrockn Superphosphaten vornahm, zeigten sich ziemlich bedeutende Unterede in den Resultaten, die bei ihm immer niedriger waren, und es daher nahe, anzunehmen, dass Verschiedenheiten in der Methode der ersuchung die Ursache seien. Allein alle Analysen waren nach der ybdänsäure-Methode mit Wahrnehmung aller Regeln für die Bestimg von löslicher Phosphorsäure vorgenommen und es musste also ein z geringer Umstand sein, welcher die Differenzen hervorbrachte. m Vergleichen zeigte sich nur in einem Punkt ein Unterschied und zwar der Fällung mit molybdänsaurem Ammon, welche von Drewsen ier der Art vorgenommen wird, dass er zu der filtrirten klaren Phosrsäurelösung erst Salpetersäure zusetzt, dann kocht und danach ybdänsaures Ammon zusetzt, während diese Operation gewöhnlich so geführt wird, dass man erst molybdänsaures Ammon, dann Salpeterre zusetzt und die Fällung danach 6 bis 12 Stunden an einem warmen e stehen lässt. Bei Abänderung dieser Methode auf die von Drewsen schwanden auch die Unterschiede in den Analysen. Der Grund dieser ferenzen müsste also wohl darin liegen, dass sich selbst bei ganz wachem Erwärmen etwas Pyrophosphorsäure bildet, welche sich bei Wärme, die bei Zusatz von Salpetersäure und 6 bis 12stündiger Ruhe einem warmen Orte eintritt, nicht wieder vollständig in Orthophosorsäure zurückführen lässt. Weitere Versuche mit Superphosphaten, lche weder getrocknet, noch erwärmt waren, ergaben, dass bei gehnlichen Superphosphaten zwischen beiden Methoden kein Unterschied . Proben von Superphosphaten, welche bei verschiedenen Temperaturen wärmt waren, ergaben dagegen folgende Resultate: (siehe Tabelle 324).

Somit werden schon bei 100° ziemlich bedeutende Mengen Pyroosphorsäure gebildet, welche mit der höheren Temperatur steigen. Da an beim Beginn der Analyse eines Superphosphates nicht wissen kann, b dasselbe künstlich getrocknet wurde, ist es also unumgänglich nothendig, diese Lösung immer erst mit Salpetersäure 20 Minuten zu kochen, bevor man die Molybdänsäurelösung zusetzt. Ein wirklicher

1) Zeitschrift für analyt. Chemie 1881 p. 54.

Gehalt an löslicher Phosphorsäure im ungetrockneten Zustande	Temperatur beim Trocknen	Gewichtsverlust	Danach sollte der Gehalt an löslicher Phosphorsäure sein	Es wurden gefunden: nach dem Kochen mit Salpetersäure während 5 Min.	20 Min.	ohne Kochen
Proc.		Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
20,15	100°	11	22,62	—	22,40	20,91
17,97	160	21,4	22,86	22,30	22,81	21,50
10,50	160	21,4	13,36	—	12,60	9,75
14,24	180	21,2	18,07	11,25	11,30	9,95
26,15	250	20	25,18	—	23,30	19
17,53	300	21	24,04	—	23,67	11,90
19,00	300	25	23,07	—	23,09	12,03

Rückgang in der Löslichkeit fand in allen Fällen mit Ausnahme der letzten Probe statt; dieselbe ist aber von keiner besonderen Bedeutung. Eine Ausnahme macht nur die 4. Probe, das Superphosphat war aber auch mit sehr wenig Säure behandelt und sehr schlecht aufgeschlossen.

Nach H. v. Liebig[1]) werden die Phosphate im Boden durch Oxalsäure löslich gemacht, welche als Kaliumverbindung von den Pflanzenwurzeln ausgeschieden wird. Danach ist es unstatthaft, den Werth der natürlichen und der gefällten Phosphate nach ihrer Löslichkeit in Wasser zu bemessen; die lösende Kraft der Kohlensäure des Bodens ist gleichfalls eine viel geringere, als man annimmt. Nur die in den Pflanzenwurzeln enthaltenen Säuren sind ein ausgiebiges Lösungsmittel für die Phosphate im Boden. Durch 25 Minuten langes Kochen mit Kalioxalatlösung (1 Grm. Kalkphosphat, 1,5 Grm. Kalioxalat, 100 Kubikcentim. Wasser) hatten sich gelöst:

vom Phosphorit	57,1	Proc. Phosphorsäure,
„ Bakerguano	71,0	„ „
von Knochenmehlasche	50,4	„ „
„ derselben Asche fein zerrieben .	89,5	„ „

In der Kälte ging die Lösung in gleicher Weise, nur langsamer, vor sich. So waren gelöst nach 36 Stunden:

vom Mejillonesguano	74,6	Proc. Phosphorsäure,
von gedämpftem Knochenmehl (im staubfeinen Mehl)	87,33	„ „
„ gedämpftem Knochenmehl (im groben Pulver) .	51,7	„ „
vom Peruguano	95,4	„ „
„ Biphosphat	100,00	„ „

Es treten diesen Zahlen nach also sehr bedeutende Unterschiede in der Löslichkeit — Aufnehmbarkeit durch die Pflanzenwurzel — der einzelnen Phosphate auf. Es zeigt sich ferner, dass die Aufschliessung des Peruguanos überflüssig ist, soweit es die Phosphorsäure betrifft. Günstig wirkt ein geringer Zusatz von Schwefelsäure nur dadurch, dass

1) Landwirthschaftl. Jahrb. 1881 p. 603.

derselbe einerseits die flüchtigen Ammoniaksalze bindet und andrerseits den Guano in ein trocknes Pulver verwandelt, wodurch seine regelmässige Vertheilung im Boden erleichtert wird. Für gypshaltige Böden ist die Ueberführung der Phosphorsäure in wasserlöslichen Zustand nicht allein zwecklos, sondern auch schädlich. Den Werth der Phosphorsäure in den Knochenmehlen hat man bisher zu hoch angeschlagen. Die guten Erfolge, welche die Knochenmehle aufzuweisen haben, beruhen auf dem gleichzeitigen Vorhandensein des Stickstoffs. Nur der Feinheitsgehalt der Knochenmehle ist ein richtiges Maass für die Werthschätzung derselben als Phosphorsäuredünger.

Die Vorschriften über die Ausführung der Phosphorsäurebestimmung durch Molybdän wechseln nicht unbedeutend in den Angaben über die zur vollständigen Abscheidung der Phosphorsäure nöthige Temperatur und die erforderliche Zeit der Erwärmung der Lösungen. So schrieb z. B. Fresenius anfangs vor, 6 Stunden bei 65° zu erhitzen; später aber empfiehlt er 12 Stunden bei 40°. Andere erwärmen bei dieser letzten Temperatur nur 4 Stunden. Hehner wiederum erwärmt 10 Stunden aber nur bei 30°. Da es natürlich immer zu wünschen ist, die Ausfällung in der möglichst kürzesten Zeit ausführen zu können, so hat A. Atterberg[1]) auf verschiedene Weise versucht, die Ausfällungsmethode so zu verändern, dass die vollständige Ausfällung so viel wie möglich beschleunigt wird. Da die Molybdänsäure schwach basische Eigenschaften hat, so enthält die nach Fresenius bereitete Molybdänflüssigkeit als wirksamen Bestandtheil nicht eine Lösung von Molybdänsäure in Salpetersäure, sondern eine lose Verbindung der beiden Säuren, welche Verbindung durch den grossen Salpetersäure-Ueberschuss an Haltbarkeit gewinnt. Die Verbindung wird durch die Hitze gelockert und diese Lockerung mag der Grund sein, dass die Phosphorsäure-Molybdänverbindung in erhitzten Flüssigkeiten leichter entsteht als in kalten. Um die Abscheidung der Phosphorsäureverbindung noch weiter zu befördern, muss man demnach entweder die Lösung möglichst stark, d. i. zum Kochen erhitzen, oder durch möglichste Neutralisation den grossen Salpetersäure-Ueberschuss, welcher der Fällung entgegenwirkt, vermindern. Zur Ausführung der Versuche wurde eine Lösung von 10 Grm. gewöhnliches Natriumphosphat in 1 Liter Wasser angewendet, von welcher Lösung 50 Kubikcentim. zu jeder Probe benutzt wurden. Von dieser Flüssigkeit wurden je 50 Kubikcentim. zur Controle des Phosphorsäuregehaltes der Lösung durch Chlormagnesiumlösung gefällt und lieferten nach dem gewöhnlichen Verfahren im Mittel 0,1501 Grm. Magnesiumpyrophosphat. Je 50 Kubikcentim. wurden dann mit 80 Kubikcentim. der gewöhnlichen Molybdänflüssigkeit versetzt und schnell zum Kochen erhitzt, worauf die gebildete Fällung sogleich abfiltrirt wurde. Die Fällung wurde nach der Eggertz'schen Vorschrift mit 1procentiger Salpetersäure ausgewaschen und in Magnesiumpyrophosphat übergeführt.

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 26 p. 423.

Es wurden so im Mittel 0,1503 Grm. Magnesiumpyrophosphat erhalten. Je 50 Kubikcentim. wurden ebenso behandelt, als Waschwasser jedoch eine Mischung von 1 Vol. Molybdänflüssigkeit und 3 Vol. Wasser benutzt. Es wurden so im Mittel 0,1502 Grm. Magnesiumpyrophosphat erhalten. Je 50 Kubikcentim. wurden wie oben behandelt. Als Waschwasser wurde die von Finkener vorgeschlagene 20procentige Lösung von Ammonnitrat angewendet. Dabei wurden im Mittel 0,1498 Grm. Magnesiumphosphat erhalten. Daraus geht hervor, dass die Phosphorsäure nach dem angewendeten Verfahren ganz vollständig abgeschieden wird. Ueber die Ausführung der Phosphorsäurebestimmung nach dieser Methode ist zu bemerken, dass das Aufkochen am besten auf Drahtnetz, in nicht zu kleinen Bechern und unter stetem Umrühren, um das sonst heftige Stossen zu verhindern, erfolgt; die Ausfällung ist vollständig, sobald die Flüssigkeit die Siedetemperatur erreicht hat. Die Abfiltration des Niederschlages kann sogleich geschehen; er setzt sich nach einigen Augenblicken klar ab und die überstehende Flüssigkeit ist farblos, wenn nicht gefärbte Metalloxyde oder Arsensäure gegenwärtig sind. Da es wahrscheinlich erschien, dass man durch möglichst neutralisirte Molybdänflüssigkeit die Abscheidung der Phosphorsäure-Molybdänverbindung sehr begünstigen und vielleicht schon in der Kälte vervollständigen könnte, so wurden in dieser Richtung folgende Versuche ausgeführt. Bei qualitativen Vorprüfungen wurde gefunden, dass mit Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure bereitete und mit Phosphorsäure versetzte Molybdänflüssigkeiten, bei Neutralisation durch Ammon die gelbe Molybdänfällung in Massen abschieden. Eine mit titrirten Flüssigkeiten bereitete Auflösung von Molybdänsäure in Salpetersäure wurde durch titrirtes Ammon so neutralisirt, dass auf 1 Mol. MoO_3 nur 2 Mol. freier Salpetersäure übrig bleiben (entsprechend ein Molybdännitrat, $MoO_2 \cdot 2 NO_3$). Durch diese Flüssigkeit konnte eine Phosphatlösung in der Kälte so vollständig ausgefällt werden, dass das Filtrat, mit Chlormagnesium versetzt, nach 24 Stunden keine Fällung mehr ergab. Es wurden daher folgende Molybdänflüssigkeiten bereitet: Eine Lösung von Molybdänsäure in Ammon wurde in so viel Salzsäure niedergeführt, dass die freie Molybdänsäure und die freie Salzsäure sich wie $MoO_3 : 2 HCl$ verhielten. In ähnlicher Art wurde eine Lösung von der Zusammensetzung $MoO_3 : HCl$ bereitet. Eine dritte Lösung wurde ebenso bereitet nach der Zusammensetzung $MoO_3 : 2 HNO_3$. Von diesen Flüssigkeiten konnte die zweite Lösung keine vollständige Ausfällung der Phosphorsäure bewirken, denn das Filtrat wurde immer stark gelb gefärbt. Die beiden anderen Flüssigkeiten lieferten dagegen bei der Ausfällung farblose Filtrate, ihre Anwendung ist aber wegen der schwierigen Darstellung und Behandlung nicht zu empfehlen.

J. W. Mallet[1]) findet, dass die Phosphorsäure in Gegenwart von citronensaurem Ammonium mit Molybdänsäure nicht völlig fällt, so dass

1) Americ. chem. Journ. 3 p. 232.

n nach dem Ausziehen eines Superphosphates mit Ammoniumcitrat organische Substanz zunächst zerstören muss, bevor man die Phosorsäure ausfällt (vgl. S. 313).

E. Perrot[1]) löst die zu untersuchende Substanz in Salpersäure 1,03 spec. Gew., übersättigt das Filtrat mit Ammoniak, behandelt Niederschlag auf dem Filter mit Essigsäure, welche nur die Phoste des Calciums und Magnesiums löst, neutralisirt diese Lösung anernd mit Ammoniak, versetzt mit einer Silberlösung, filtrirt vom derschlage (Ag_3PO_4 oder $3\,AgO,PO_5$) ab und titrirt das überschüssige ber mit Chlornatriumlösung zurück.

Von den südafrikanischen Inseln Halifax, Pamora, Possession und aboë wird gegenwärtig ein Guano nach Europa eingeführt, welcher h A. Petermann[2]) folgende Zusammensetzung hat:

Wasser	21,66
Organ. Substanz und Ammoniaksalze	44,89*)
Kali	2,00
Phosphorsäure (wasserlöslich)	2,85
Phosphorsäure (säurelöslich)	5,95
Sand und Kieselsäure	7,69

*) Ammoniakalischer Stickstoff	4,57
Organischer Stickstoff	9,20
Gesammtstickstoff	13,77

Dieser Analyse zufolge ist dieser Guano der stickstoffreichste, lcher gegenwärtig im Handel angetroffen wird. — E. G. Detienne[3]) pricht eingehend das Guanovorkommen in Peru.

Trotz des gesteigerten Verbrauchs an Phosphatdünger hat die fuhr von Rohstoffen etwas abgenommen. Nach Käsemacher[4]) mmen Rohphosphate von folgenden Abladestellen in Betracht: nningsinseln, Melbourne, Ashmore shoals, Jarvis-Insel, Malden, Apia, raçao, Los Roques, Browse-Insel, Lacepede-Insel, Charlestown und nz besonders Mejillones-Guano. Canada-Phosphat wird mehr aufnommen, da es allem Anschein nach an hochprocentigen Rohmaterialien ngelt, seitdem Curaçao nicht mehr in grösseren Quantitäten angeboten rd. Auch in England ist das Canada-Phosphat mit 70 bis 85 Proc. sphorsaurem Kalk jetzt eine beliebte Waare. Eines grossen Absatzes freut sich in England das Phosphat von Süd-Carolina (Einfuhr etwa ,000 Tonnen), von spanischen Phosphoriten mit etwa 50 bis 75 Proc. osphorsaurem Kalk wurden ungefähr 15,000 Tonnen, von französischen 00 bis 8000, Curaçao-Phosphat 12,000 bis 15,000 Tonnen, Sombrerohosphat etwa 8000 Tonnen eingeführt und ausserdem noch ungefähr 0,000 Tonnen englische Koprolithen jährlich verbraucht. — Die deutchen Knochenmehl-Fabrikanten leiden noch immer an Ueberproduktion,

1) Compt. rend. 93 p. 495.
2) Bullet. stat. agric. de Gembloux 1881.
3) Revue univers. 9 p. 401.
4) Chem. Industrie 1881 p. 339.

indem sie Knochenmehl und entleimte Knochen billiger verkaufen müssen, wie die Phosphat-Importeure ihre Stoffe bezahlt erhalten, ausserdem findet ein Import von Knochen statt, namentlich von Montevideo, Rosario und in neuerer Zeit auch aus der Türkei.

Krocker und H. Grahl[1]) haben Düngungsversuche mit Phosphorsäure in verschiedenen Formen derselben ausgeführt. — H. Grüneberg[2]) bespricht den Einfluss, welchen voraussichtlich die neuerdings gemachten Erfahrungen über Düngung mit gefälltem phosphorsaurem Kalk auf den Verbrauch von Superphosphaten ausüben werden. Da diese Versuche den Beweis geliefert haben, dass der präcipitirte phosphorsaure Kalk für die meisten Bodenarten dem wasserlöslichen mindestens gleichwerthig ist, ja letzteren in der Wirkung auf gewisse Bodenarten, als Sand-, Moor- und Kalkboden, übertroffen hat, so werden die deutschen Düngerfabrikanten denn allerdings mit diesem Faktor zu rechnen haben und event. der Darstellung des präcipitirten phosphorsauren Kalkes eine grössere Aufmerksamkeit zuzuwenden haben, als dies bisher der Fall war. Dem Anschein nach sind nun die Knochenleimfabriken diejenigen, welchen die Fabrikation des Präcipitats am nächsten liegt, weil sie dasselbe als ein Nebenprodukt gewinnen, für das sie kaum anderen Kostenaufwand haben, als denjenigen für das Fällmittel, den Kalk und die Kosten des Auswaschens und Trocknens u. dgl. In der That sind es bis heute in Deutschland, soviel bekannt, auch fast allein diese Fabriken, welche den Artikel herstellen. Aber die auf diese Weise in Deutschland gewonnene Menge, sofern es wirklich Biphosphat ist, ist eine begrenzte, und wird von einem competenten Fachmann auf jährlich 30,000 Ctr. geschätzt. Das Produkt enthält 35 bis 38 Proc. Phosphorsäure, von welchen 32 bis 34 Proc. in Citrat löslich sind. Aber auch die Knochenleimfabriken bedürfen billiger Salzsäure um bezüglich des Präcipitats erfolgreich mit den Superphosphaten concurriren zu können, denn bei der Knochenleimfabrikation sind sie, um einen Gewinn zu erzielen, bereits auf einen guten Erlös aus dem Präcipitat angewiesen. Eine andere Quelle billiger Phosphate besitzen wir in den Braunschweiger Coprolithen und in den geringhaltigen Nassauer Phosphoriten. Dünklenberg nimmt für dieselben einen durchschnittlichen Gehalt von 45 Proc. und einen Preis von 2 Mark für 100 Kilogrm. an. Er nimmt an, dass

100 Kilogrm.	Phosphat à 45 Proc.	Mark	2,—
100 „	Salzsäure à 20° Be.	„	3,—
20 „	Kalk	„	—,44
ergeben würden, 19 Kilogrm.	präc. Phosphorsäure	Mark	5,44

oder das Kilogrm. 29 Pf. Zu diesen 29 Pf. würden hinzukommen die Kosten für Mahlen, Transport, Arbeitslohn, Kohlen, Sackage, Verwaltung und Generalkosten, welche insgesammt etwa 14 Pf. für das Kilo-

1) Landwirthschaftl. Versuchsst. 27 p. 151.
2) Chem. Industrie 1881 p. 185.

Phosphorsäure betragen werden, so dass hiermit das Kilogrm. prä-
er Phosphorsäure dem Fabrikanten 43 Pf. kosten würde. Dieser
würde sich erhöhen bei einem Gehalt der Phosphate an kohlen-
Kalk, wie derselbe häufig ist, und namentlich bei den Braun-
ger Coprolithen auftreten dürfte, weil dieser kohlensaure Kalk
Mehraufwand von Salzsäure erfordert, so wie bei einem Steigen
lzsäurepreise in Folge Ausdehnung des Ammoniaksodaprocesses
nschränkung des Leblanc'schen Processes, also auch der Salz-
oduktion. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Umstände
Kurzem den Preis der präcipitirten Phosphorsäure nahezu auf die
es jetzigen Herstellungspreises der wasserlöslichen Phosphorsäure
. Nach Walter in Auvelais (Jahresb. 1879 S. 342) giebt es
nahmsweise Gegenden, wo sich die Bedingungen derart vereinigen,
Salzsäure unter 80 Pf. für 100 Kilogrm. und das Phosphat mit
is 7 Proc. kohlensaurem Kalk auf nicht mehr als 70 Pf. für das
phosphorsauren Kalks in der Tonne zu stehen kommt; und nur
en Voraussetzungen ist die Fabrikation lohnend. Das Nassauer
at ist vollkommen ungeeignet zu der in Rede stehenden Fabrika-
eil es zu viel Eisenphosphat enthält und daher beinahe unüber-
he Schwierigkeiten bietet. Walter sucht hieraus das Scheitern
Mühlheim a. Rh. auf diese Fabrikation gegründeten Anlage zu
n. Diese Schwierigkeiten dürften sich aber wohl überwinden
Somit scheint es, als ob wir uns in Deutschland in einer gün-
Lage befänden als die Belgier und als ob, wenn der präcipitirte
orsaure Kalk dem wasserlöslichen gleich geschätzt wird, die oben
hrte Berechnung dem präcipitirten phosphorsauren Kalk bei uns
ten eröffnete. Es werden die in der Nähe der Phosphatvorkommen
len Düngerfabriken, welche eine billige Salzsäure haben, mit
il Präcipitat darstellen können in Mengen, welche, da sie vielleicht
bhängig sind von den Phosphatlagern, die ja ausgedehnt genug zu
heinen, abhängig sein werden von den Mengen billiger Salzsäure,
ihnen zur Verfügung steht. Bedenklich würde die Concurrenz
adno-Phosphates sein, welches bekanntlich als Nebenprodukt bei
tphosphorung der Eisenerze (die nach dem Patent von Jacobi
Jahren in Kladno in grösserem Umfange im Betriebe ist) ge-
n wird. Zu diesem Process wird weder Salzsäure noch Schwefel-
sondern die erheblich billigere Schwefligsäure verwandt, auch der
kommt in Wegfall, denn die durch die Schwefligsäure gelöste phos-
ure Thonerde wird durch blosses Erwärmen der Lösung gefällt,
dem Auswaschen und Trocknen bildet sie das Kladnophosphat,
nd die beim Erwärmen ihrer Lösung frei gewordene Schwefligsäure
wieder zum Behandeln neuer Erze dient. Das Kladnophosphat
Böhmen gute landwirthschaftliche Erfolge gehabt und dieselben
durch Märcker's Versuche im vergangenen Jahre bestätigt
en. So würde das Kladnophosphat der grösste Concurrent des
rphosphats sein, wenn dasselbe überhaupt in ausgedehnterem Maasse

zu beschaffen wäre. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein, da dur den Entphosphorungsprocess von Thomas und Gilchrist (S. 4 die nasse Entphosphorung in Zukunft eher eingeschränkt als ausgedeh werden wird. Die gegenwärtige Produktion beträgt jährlich 2 3000 Ctr.

So scheint denn der Einfluss der Fabrikation des präcipitirt Phosphats auf die Superphosphatfabrikation sich vornehmlich auf d aus deutschen Phosphaten mittels billiger Salzsäure darzustellen Fabrikat zu beschränken. Dass durch dieselben der Werth der Sup phosphate herabgesetzt werden sollte, ist kaum anzunehmen, es wird d Alles ausgleichende Handel auch hier vermittelnd eintreten. Sup phosphate und präcipitirter phosphorsaurer Kalk werden nebeneinand hergehen. Eine Sünde aber der landwirthschaftlichen Versuchsstation wird gesühnt werden. Man wird denjenigen Fabrikanten, welche de sche Phosphate auf Superphosphate verarbeiten, nicht mehr, wie bish den Werth der präcipitirten Phosphorsäure in Abzug bringen; man wi Gerechtigkeit walten lassen, weil man zur Erkenntniss gekommen ist.

Sprengstoffe.

Zur Herstellung von Sprengstoff wird nach Tschirn in San Francisco (D. R. P. Nr. 15,508) 1 Th. Nitrophenol mit 1 T Theer und 5 Th. chlorsaurem Kalium gemischt; das Kaliumchlo kann durch übermangansaures Alkali ersetzt werden. — R. Punsh in Brighton (Engl. P. 1880 Nr. 2242) mischt Asbest mit Salpetersäu und Pikrinsäure und füllt den Sprengstoff in mit Wasserglas überzoge Papierkapseln oder Glasröhren. — S. J. Mackie in London (Engl. 1880 Nr. 4230) mischt salpetersaures Natrium mit Schiessbaumwol — J. M. Lewin in Paris (D. R. P. Nr. 15,073) kocht Baumwolle m 5 Th. Dextrin und etwas essigsaurem Ammonium unter 6 Atm. Druc Von der erhaltenen Gallerte genügen 7 Proc., um mit Nitroglycerin g mischt eine Masse zu geben, welche kein Nitroglycerin entweichen läs Zur Darstellung des Sprengstoffes „Forcit" werden 76 Th. dieses galle artigen Nitroglycerins mit 15 Th. Salpeter und 9 Th. Sägemehl gemisc — C. G. Björkman in London (Engl. P. 1880 Nr. 2483) misc Glycerin mit $^1/_3$ seines Gewichts Glycose und nitrirt. Von diesen Nitr körpern werden 60 Th. mit 18 Th. Braunstein, 10 Th. Ferrocyankaliu 2 Th. Schwefelantimon und 10 Th. Sägemehl gemischt.

Hellhoff in Berlin (D. R. P. Nr. 12,122) will Sprengstoff durch direkte Nitrirung der rohen Theeröle herstelle Zu diesem Zweck werden die rohen Theeröle allmälig mit hochgradig Salpetersäure unter Umrühren vermischt, worauf eine fortschreitend Trübung und endlich eine flockige Absonderung eintritt. Man läs den entstandenen Niederschlag absetzen, giesst das noch klar darübe stehende Oel in ein zweites Gefäss und setzt von Neuem Salpetersäur zu, bis der Rückstand klar bleibt. Die so erhaltenen Niederschläg

bilden bei Anwendung leichter Oele dunkel schwefelgelbe bis braune Pulver, die schweren Oele geben dunkle, dick syrupartige Massen. Die Niederschläge werden ausgewaschen, getrocknet und mit Sauerstoffträgern versetzt, namentlich mit Alkalinitraten, chlorsaurem Kalium oder Salpetersäure von 1,5 spec. Gew.; letztere giebt die kräftigsten Wirkungen, wenn sie mit etwa 50 Proc. des Niederschlages der leichten Oele oder mit 30 Proc. der schweren Oele versetzt wird.

J. A. Lanferey und J. L. Renard in Chartres, Eure et Loir, Frankreich (D. R. P. Nr. 12,115) wollen Strohnitrocellulose zur Herstellung von Sprengstoffen verwenden. Zu diesem Zweck wird Stroh mit 1 bis 2 Proc. Soda oder Potasche enthaltendem Wasser 15 bis 16 Stunden lang gekocht, dann zermahlen und völlig ausgewaschen. Die Masse wird dann zu Papier verarbeitet, von dem ein Quadratm. 150 bis 300 Grm. wiegt, dieses in kleine rechteckige Schnitzel von 2 bis 4 Millim. Seitenlänge zerschnitten und mittels Maschinen mit zahlreichen kleinen Löchern versehen, um die Einwirkung der Säure zu begünstigen. Das Säurebad besteht aus 3 Th. rauchender Salpetersäure und 7 Maasstheilen concentrirter Schwefelsäure. Nach beendeter Nitrirung wird gut ausgewaschen und mit Salpeter, Holzkohle und Dextrin gemischt oder zerkleinert und mit Nitroglycerin getränkt; letztere Mischung wird Poleïn genannt.

Die Diaspongelatine von B. Mills in London (Engl. P. 1881 Nr. 800) besteht aus 92 bis 95 Th. Nitroglycerin, 5 bis 7 Th. Nitrocellulose und 0,5 bis 2 Th. Alkohol.

Das Sprengpulver von H. Proudhomme in Putte Capellen, Belgien (Engl. P. 1881 Nr. 4200) besteht aus 60 Th. Salpeter, 15 Th. Gerberlohe, 5 Th. schwefelsaurem Natrium, 15 Th. Schwefel, 5 Th. Kohle und Harz. — M. E. Sanlaville (D. R. P. Nr. 14,619) mischt eine siedend concentrirte Lösung eines chlorsauren Salzes mit Cellulose und trocknet. — Der Petralit von R. Sjöberg in Stockholm (D. R. P. Nr. 14,830) besteht aus

60 Th.	Nitrocetyl (aus dem Wallrath) Nitroceryl (aus chinesischem Wachs) Nitroglycerin
16 „	Kalium- (Natrium- oder Ammonium-) nitrat
1 „	gereinigtem Wallrath
1 „	kohlensaurem Kalk
6 „	Nitrocellulose
16 „	präparirte Holzkohle.

A. Moreau[1]) bespricht die Anwendung der Sprenggelatine. — F. Gantert[2]) einige neue Sprengmittel.

Bei der Analyse der Nitroglycerinsprengmittel sind nach F. Hess[3]) zunächst die näheren Bestandtheile derselben zu trennen.

1) Mém. et com. rend. trav. ingén. civ. 1880 p. 552.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1881 p. 22.
3) Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des technischen und administrativen Militärcomités; gef. einges. Sonderabdruck.

Als explosive Bestandtheile der Nitroglycerinsprengmittel finden vor: Nitroglycerin, Schiessbaumwolle (hoch nitrirte Baumwolle), Co diumwolle (schwach nitrirte Baumwolle), nitrirtes Holz. Als Aufsa stoffe, welchen keine chemische Mitwirkung bei dem Explosionsvorga zukommt: Kieselguhr, Randanit, Trippel, Thon, Thonerde. Minerali Aufsaugestoffe, welche sich bei dem Explosionsvorgange chemisch theiligen, sind alle jene, aus deren Gefüge ein flüchtiger Bestand durch die Explosionswärme ausgetrieben werden kann, z. B.: Kr kohlensaure Magnesia. An organischen Aufsaugestoffen werden nehmlich verwendet: Sägespäne, Holzzeug (Papierzeug), Holzm Holzkohle, Braunkohle, Steinkohle. Unter den in den Bestand Nitroglycerinsprengmittel eingeführten sauerstoffreichen Mineral stanzen sind: Kalisalpeter, Natronsalpeter, Ammoniaksalpeter, B salpeter zuerst zu nennen, während chlorsaure Salze für solche Zw bisher nur wenig angewendet worden sind. (Séranine- und H leypulver enthalten neben Nitroglycerin auch chlorsaures K Zuthaten behufs Erhaltung der chemischen Stabilität sind bei N glycerinsprengmitteln basische Körper, und zwar meist Carbonate Alkalien oder alkalischen Erden, wie kohlensaures Natron, kohlens Ammoniak, kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia. Die let nannten beiden Körper dienen in vielen Fällen zugleich als Aufsa stoffe des Nitroglycerins. Beigaben von Paraffin, Schwefel, Harz anderen Stoffen dienen theils dazu, die Aufsaugestoffe, falls diese hygroskopisch sind, vor Feuchtigkeit mehr oder weniger zu schü theils die Absorptionsfähigkeit dieser Stoffe gegenüber dem Nitrogly passend zu ändern. Andere Zuthaten, wie z. B. Colcotar, werden e zur Aenderung der Farbe angewendet. Zur Herabsetzung der Emp lichkeit des Nitroglycerins gegen mechanische sowohl als gegen calori Einflüsse dient endlich in manchen Fällen der Kampher.

Zur qualitativen Untersuchung behandelt man da passender Weise möglichst fein vertheilte Präparat (pulverför Sprengmittel werden leicht zerdrückt, plastische mit einem Horns auf einer Horntafel zertheilt, gelatinöse mit Hornklingen in feine St chen geschnitten) zunächst, je nachdem man es mit einem pulv plastischen oder aber mit einem gelatinösen Sprengmittel zu thun entweder mit wasserfreiem Aether oder aber mit einem Gemenge zwei Theilen solchen Aethers und einem Theile wasserfreien Alkol Im ersteren Falle wird aus dem Sprengmittel Nitroglycerin, dann, so solche vorhanden, Paraffin, Schwefel und Harz, auch Kampher, gelöst. Im letzteren Falle geht zudem die Collodiumwolle oder sonstige minder stark nitrirte Form von Nitrocellulose in Lösung. Aetherauszug wird auf einem Wasserbade bei etwa 30° von Aether freit. Um die Gegenwart des Nitroglycerins als solches zu erken wird ein Tropfen des zurückbleibenden Oeles mit einem Stück Fliesspapier herausgehoben, auf einen Amboss gebracht und gehämm wobei Explosion erfolgen muss. Das Oel in Alkohol gelöst und

einer weingeistigen Lösung von Schwefelammonium versetzt, bewirkt zunächst Bildung von Polysulfuret und endlich Ausscheidung von Schwefel. Ein Tropfen des Oeles in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Eisenvitriol gebracht, giebt erwärmt die Stickoxydreaction. Ein Tropfen in eine mit sehr verdünnter Schwefelsäure angesäuerte und mit wenig Zinkspänen versetzte Lösung von Jodkalium-Stärkekleister gebracht, bewirkt Bläuung der Flüssigkeit. Erscheint der ölige Rückstand des Aetherauszuges homogen, so mag man ihn auf sein specifisches Gewicht prüfen. Ist dasselbe etwa 1,6, und zeigt sich an der Flüssigkeit kein besonderer Geruch, so darf angenommen werden, dass es nur aus Nitroglycerin besteht. Bei Vorhandensein von Schwefel, Paraffin oder Harz scheiden sich diese Stoffe beim Abdunsten des Aethers aus dem Nitroglycerin aus, wenn mehr als Spuren davon vorhanden sind. Der Schwefel ist dann an seiner Krystallform, sowie an dem Geruche und der Flamme beim Entzünden zu erkennen und nimmt man, um diese Erscheinungen zu prüfen, etwas von der ausgeschiedenen Substanz, presst es zwischen Filtrirpapier ab und stellt die Proben an. Paraffin bleibt zurück, wenn man den von Aether befreiten Auszug mit kaltem Weingeist behandelt, durch Abpressen zwischen Fliesspapier von anhängender Flüssigkeit befreit und dann durch Schmelz- und Siedepunkt, sowie den Geruch der Destillationsprodukte weiter prüft. Harz lässt sich durch Kochen mit Sodalösung verseifen und aus der Harzseifenlösung durch Fällen mit Salzsäure wieder isoliren. Gleichzeitiges Vorhandensein von Schwefel, Paraffin und Harz oder auch nur von zweien dieser Stoffe in einem und demselben Nitroglycerin-Sprengmittel ist nach den dermal vorliegenden Erfahrungen über die Zusammensetzung dieser Präparate kaum anzunehmen. Sollte aber die äussere Beschaffenheit des von Aether befreiten Auszuges die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer der genannten Stoffe dennoch vermuthen lassen, so decantirt man zuerst das Nitroglycerin und presst den Rückstand, so lange er noch fettet, zwischen Filtrirpapier ab. Durch Kochen mit Sodalösung wird nun zuerst das Harz abgeschieden, ein Theil des mit Wasser gewaschenen und getrockneten Restes mit Königswasser behandelt, um allenfalls vorhandenen Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln und in der Form von Baryumsulfat nachzuweisen, ein anderer Theil jenes Restes aber mit Schwefelammoniumlösung gekocht. Der Schwefel löst sich hierbei unter Bildung von Ammoniumpolysulfuret, das Paraffin sitzt nach dem Erkalten als Kruste auf der Flüssigkeit und kann mit Wasser gewaschen, getrocknet und weiter geprüft werden. Enthält der Aetherauszug auch Kampher, so ist dieser schon durch den Geruch deutlich kennbar. Ist das Sprengmittel anstatt mit Aether allein, mit dem vorbeschriebenen Gemische von Aether und Alkohol behandelt worden, so hat man aus dem Auszuge zunächst durch Fällen mit Chloroform, Coliren und Abpressen die Mono- und Binitrocellulose (Collodiumwolle) abzuscheiden, dann den Auszug durch Erwärmen bis 30°, späterhin bis 80° von Aether, Alkohol und Chloroform zu befreien, und hierauf wie vorerwähnt zu behandeln. Die

ausgeschiedene Mono- und Binitrocellulose wird als solche an ihrer I zündlichkeit, an der Explodirbarkeit durch das Schlagen zwisc Hammer und Amboss und an ihrem Verhalten gegen Schwefelnatri lösung erkannt, von welch' letzterer sie beim Kochen gelöst wird. B Kochen mit Salzsäure und Eisenvitriol muss sie die Stickoxydreac geben.

Der Rückstand von der Extraction des Sprengmittels mit Aet beziehungsweise mit Aetheralkohol wird nun zunächst mit heiss destillirtem Wasser ausgezogen, wobei die Nitrate, Chlorate und di Wasser löslichen Carbonate, sowie Extractivstoffe aus den organisc Bestandtheilen jenes Rückstandes in Lösung gehen. Der Rückst von der Behandlung mit Wasser kann nun, wenn ursprünglich nur Aether behandelt wurde, noch Mono-, Bi- und Trinitrocellulose, w aber die Extraction mit Aether-Alkohol stattfand, noch Trinitrocellul daneben aber in beiden Fällen noch alle anderen in Alkohol, Ae und Wasser unlöslichen der vorhin aufgezählten Substanzen enthal Ist noch Mono- und Binitrocellulose im Rückstande zu vermuthen wird sie durch Behandlung des letzteren mit Alkohol und Aether na träglich abgeschieden, und wie vorerwähnt nachgewiesen. Die Ge wart von Trinitrocellulose im Rückstande verräth sich: Bei Betra tung des Rückstandes unter dem Mikroskop im polarisirten Lic Trinitrocellulose zeigt die Structur der Pflanzen-Elemente, aus welc sie gebildet worden, aber ein ganz mattes Aussehen, während die nitrirte Cellulose hierbei ein lebhaftes Farbenspiel besitzt. Beim Koc des Rückstandes mit Salzsäure und Eisenvitriol muss sich die Stickox reaction wahrnehmen lassen. Beim Kochen des Rückstandes mit a holischer Aetzkalilösung muss das Filtrat mit Schwefelsäure schw sauer gemacht, freie Salpetersäure oder salpetrige Säure erkennen las Ist Trinitrocellulose als solche erkannt worden, so kann sie durch Koc des Rückstandes mit Schwefelnatriumlösung, Filtriren und Auswasc mit destillirtem Wasser von den in Wasser unlöslichen und noch n früher abgeschiedenen Bestandtheilen leicht getrennt werden. Di Lösung gegangenen Basen, sowie die während der Lösung freiwerde Kohlensäure sind durch die bekannten Reactionen nachzuweisen, Rückstand aber zunächst mikroskopisch zu untersuchen. Sägesp Holzzeug und Holzkohle geben sich leicht durch Structur und Färb zu erkennen. Wird der mikroskopisch untersuchte Rückstand ei äschert, so findet man neben der Holz- oder Kohlenasche die etwa n sonst vorhandenen Mineralsubstanzen, welche sich wieder insgesar auf dem bekannten analytischen Wege erkennen lassen.

Die Bestimmung des Nitroglycerins ist fast in a Fällen durch die Extraction des Körpers mit Aether vorzubereit Aether eignet sich deshalb am besten, weil er von den übrigen Besta theilen der Nitroglycerinsprengmittel die meisten zurücklässt, und w er bei seinem niedrigen Siedepunkte von dem Nitroglycerin behufs des Bestimmung leichter als Holzgeist, Alkohol, Chloroform und and

rzu schon vorgeschlagene Extractionsmittel durch Verdunstung ge-
nnt werden kann. Das zu untersuchende Präparat, dessen Feuchtig-
tsgehalt vorerst unter den Exsiccator über Chlorcalcium [1]) bestimmt
den ist, kann entweder in einem bedeckten Trichter auf einem ge-
kneten und gewogenen Leinenfilter, oder in einem continuirlich wir-
den Extractionsapparat auf eben solchem Filter ausgelaugt werden;
nders im ersten Falle ist darauf zu sehen, dass der leicht verdun-
de Aether sich nicht an den Wandungen der Gefässe zu hoch hinauf-
en und so Verlust an Nitroglycerin hervorrufen kann. Der Aether-
ug wird in ein kleines, zuvor gewogenes Becherglas gebracht, falls
icht schon in einem solchen gesammelt worden, und auf einem
serbade bei sehr gelinder Temperatur durch Abdunsten von Aether
eit. Während des Abdunstens tritt ein Augenblick ein, wo die bis-
klare Flüssigkeit sich, in Folge der theilweisen Ausscheidung von
oglycerin aus dem Aether, milchig zu trüben beginnt; von nun an
ie Operation so lange zu beobachten, bis die Trübung wieder ver-
vindet und das Becherglas hierauf sofort von dem Wasserbade zu
ernen. Das Nitroglycerin enthält nun noch geringe Mengen von
her, eventuell etwas Essigäther, und wird, um es von diesen Spuren,
e von etwa anhaftender Feuchtigkeit zu befreien, im Vacuum unter
Luftpumpenglocke über Chlorcalcium behandelt. Das Nitroglycerin
n als rein gewogen werden, sobald es keinen Geruch nach Aether,
igäther oder dgl. mehr zeigt und sobald zwischen zwei Wägungen
h erfolgter einmaliger Evacuirung keine merkliche Gewichtsdifferenz
hzuweisen ist. Enthält das Sprengmittel ausser dem Nitroglycerin
h andere Stoffe, wie z. B. Paraffin, Harz oder Schwefel, welche
chfalls in Aether löslich sind, so bewirkt man die Extraction aller
er Stoffe gemeinsam mit jener des Sprengöles, wendet aber, um nicht
viel Aether zu verbrauchen, und dann bei der Verdunstung desselben
luste an Nitroglycerin zu erleiden, Apparate mit continuirlicher Ex-
tion an. Der von Aether befreite Auszug wird nach dem Trocknen
rogen und hierauf mit Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt.
Harz geht in Lösung und kann durch Decantiren und Nachwaschen
destillirtem Wasser von dem Uebrigen getrennt, durch Salzsäure
ällt, auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt,
waschen und mit diesem wie vor getrocknet und gewogen werden.
rauf wird das Nitroglycerin mit starkem Weingeist aufgenommen,
antirt und das rückbleibende Gemenge von Paraffin und Schwefel
starkem Weingeist abgespült, getrocknet und gewogen. Um den
hwefel von dem Paraffin zu trennen, erwärmt man das Gemenge mit
er wässerigen Lösung von Schwefelammonium, lässt erkalten, durch-
icht die Paraffischichte, decantirt, wäscht mit Wasser nach, trocknet

1) Beim Trocknen von Nitroglycerinsprengmitteln und ähnlichen Prä-
araten, auch von Knallsätzen, hüte man sich, Schwefelsäure als trocknende
ubstanz anzuwenden, weil durch das zufällige Verschütten des Explosivstoffes
n die Säure ernste Unfälle entstehen könnten.

und wägt das Paraffin. Die Menge des Nitroglycerins und jen Schwefels werden in diesem Falle aus den Differenzen gefunden. den gelatinösen, überhaupt bei jenen Nitroglycerinsprengmitteln, w Collodiumwolle oder eine andere Form von Mono- oder Binitrocel enthalten, kann es vorkommen, dass die Extraction mit Aether langsam von statten geht, weil durch das Auflösen der äussersten Sp ölpartien ein Collodiumhäutchen zurückbleibt, welches die übrigen T vor Auslaugung schützt. In diesem Falle thut man besser, mit All Aether das Nitroglycerin und die Collodiumwolle gleichzeitig in L zu bringen, und die Collodiumwolle durch Zusatz von Chlorofo fällen. Sollte auch Kampher vorhanden sein, welcher nur einige gelatinösen Sprengmittel zugesetzt wird, so muss derselbe mit Sch kohlenstoff aus dem von Aether und Chloroform befreiten Auszug geschüttelt werden. Gleichzeitige Gegenwart von Kampher un Paraffin, Schwefel oder Harz wurde bei den bisher erzeugten glycerinsprengmitteln nicht beobachtet. Sollte aber einer der genannten drei Bestandtheile neben dem Kampher in einem jener S mittel doch vorkommen, so würde derselbe mit dem Kampher zu von dem Schwefelkohlenstoff aufgenommen und müsste der leichtflü Kampher eben durch Verdunstung von dem schwer flüchtigen Pa Harz oder Schwefel getrennt werden. In dem Rückstande vo Behandlung des Sprengmittels mit Aether bez. mit Aether-Alkoho noch Trinitrocellulose, dann irgend einer oder mehrere der angege Körper vorhanden sein. Besteht der Rückstand nach dem Erge der qualitativen Analyse nur aus feuerbeständigen Stoffen, so kön wohl sammt dem Filter geglüht, beziehungsweise eingeäschert u wogen werden. Man thut aber doch besser, ihn früher im troc Luftstrom bei 60° zu trocknen und zu wägen, dann aber erst äschern, um so zu erfahren, ob der Rückstand nicht doch noch Mengen von organischer Substanz enthält. Sind in Wasser lösliche vorhanden, so werden diese, nachdem das Trockengewicht des standes auf dem Filter bestimmt worden, durch Behandlung mit h destillirtem Wasser gelöst und zunächst summarisch mit den etw dazukommenden wässerigen Extractivstoffen durch Eindampfen, Tr bei 120° und Wägen bestimmt. Sind in dem wässerigen Auszug bonate vorhanden, so wird der Auszug (falls er keine chlorsauren enthält), mit Wasser wieder aufgenommen, mit Salpetersäure neutr auf dem Wasserbade eingedampft, bei 120° getrocknet und ab gewogen. Man hat so die Carbonate in Nitrate verwandelt, u rechnet aus der Differenz der beiden letztermittelten Gewichte die der vorhandenen Kohlensäure. Wird die bei 120° getrocknete hierauf geglüht, nach dem Erkalten mit Salpetersäure befeuchte der freien Salpetersäure befreit, so hat man alle durch Wasser hirten Salze in der Form von Nitraten, die organischen Extracti aber zerstört. Sind in dem wässerigen Auszuge aber auch chlo Salze enthalten, s[illegible]n Theil desselben, nachdem darin die K

säure als Calciumcarbonat durch Fällung mit salpetersaurem Kalk bestimmt worden, dazu verwendet werden, um nach dem Eindampfen und Glühen die Chlorsäure in Form von Chlorsilber zu bestimmen. Die Menge der Salpetersäure wäre in diesem Falle durch Ueberführung derselben in Ammoniak in einem zweiten Theile des Extraktes zu ermitteln. Nach Bestimmung der Basen, welche wie zuvor, aber in einer besonderen Probe durchgeführt wird, ergiebt sich hier die Menge der organischen Extractivstoffe aus der Differenz.

Der Rückstand von der Extraction mit Wasser wird nun nach Maassgabe der in ihm noch vorhandenen Bestandtheile folgendermaassen behandelt: Ist noch Trinitrocellulose vorhanden, so wird ein Theil des Rückstandes vom Filter gelöst und mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Schwefelnatrium gekocht. Hierdurch geht die Nitrocellulose in Lösung; der Rest wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust, vom Theile auf das Ganze berechnet, giebt den Gehalt an Trinitrocellulose. Ist die Trinitrocellulose beseitigt oder war keine vorhanden, so zieht man aus dem Rückstande mit verdünnter Salzsäure die etwa vorhandenen Carbonate von Kalk oder Magnesia (ev. auch Thonerde) aus, trennt und bestimmt im Auszuge die Basen, wäscht den Rückstand mit Wasser, trocknet ihn, wägt ihn auf dem Filter und berechnet ihn, wo dies nöthig, auf's Ganze. Der Rückstand enthält neben Holz, Kohle oder ähnlichen organischen Stoffen noch die unlöslichen mineralischen Aufsaugestoffe. Durch Einäschern lassen sich die organischen Stoffe beseitigen und der Rest, die unlöslichen Mineralkörper, wägen, sowie auch zu event. Trennung und Einzelbestimmung nach den bekannten Methoden weiter behandeln. Sind von den organischen Aufsaugestoffen gleichzeitig mehrere, z. B. Holzstoff und Holzkohle, vorhanden, so gelingt eine befriedigende Trennung derselben untereinander wohl nicht mehr, und man muss sich begnügen, aus der organischen Elementaranalyse des Gemenges das relative Verhältniss zwischen den Bestandtheilen wenigstens annäherungsweise zu erschliessen. Eine vorläufige Trennung der näheren Bestandtheile ist in der Regel nicht zu umgehen. Nur bei jenen Dynamiten, welche, wie z. B. das Kieselguhrdynamit Nobel's, neben dem Nitroglycerin ausschliesslich solche Stoffe enthalten, welche die Analyse dieses letzteren nicht beeinträchtigen, könnte allenfalls, wie von Hempel (S. 338) vorgeschlagen wurde, eine direkte Stickstoffbestimmung im Dynamite vorgenommen und nach dieser der Handelswerth des Präparates — ausgedrückt in der auf Trinitrin berechneten Menge des darin enthaltenen Sprengöles — angegeben werden. Wenn aber auch hierbei vorausgesetzt würde, dass dermalen bedeutendere Schwankungen in der Beschaffenheit des Sprengöles nicht mehr oft vorkommen, so ist doch nicht zu übersehen, dass selbst bei einer so einfach zusammengesetzten Dynamitgattung, wie es Nobel's Kieselguhrdynamit ist, der Sprengwerth des Präparates nach den im Militärcomité ausgeführten Versuchen mit dem Nitroglyceringehalte durchaus nicht unter

allen Umständen direkt und in einfacher Proportion wächst und abnimmt. Es spielen eben schon bei dem einfachsten der Dynamite neben der chemischen Zusammensetzung die physikalischen Verhältnisse mit, welche sich aus der besseren oder geringeren Aufsaugung des Sprengöles durch das Zumischpulver, aus dem Grade des Zusammenhanges der Massentheilchen untereinander, aus der Elasticität des Präparates (bei der Sprenggelatine und den Gelatinedynamiten) und anderen hierher gehörenden Umständen ergeben, und dahin zusammenwirken, dass ein Nitroglycerinsprengmittel von theoretisch richtiger Zusammensetzung je nach seiner physikalischen Beschaffenheit mehr oder minder gut bei der Detonation ausgenützt, sein Sprengeffekt mehr oder minder vollkommen entfaltet wird, ja dass unter Umständen ein an Nitroglycerin ärmeres Dynamit im gleichen Medium kräftiger als ein fetteres, sonst ganz gleich zusammengesetztes, zur Wirkung kommt. Um in dieser Beziehung den Sprengwerth, und damit auch den Handelswerth eines Dynamites festzusetzen, muss die chemische Analyse durch geeignete Methoden ergänzt werden, mittels welcher die Sprengwirkung des Präparates bei einer der Praxis entsprechenden Verwendungsweise durch direkte Versuche im Kleinen ermittelt wird. (Vgl. Jahresbericht 1879 S. 378 u. 412.)

Die von W. Crum herrührende, späterhin von G. Lunge (S. 239) verbesserte Methode der Stickstoffbestimmung in der Salpetersäure und damit verwandten Verbindungen ist kürzlich von W. Hempel[1]) zur Bestimmung des Nitroglyceringehaltes im Dynamit, und eventuell zur Stickstoffbestimmung in salpetersauren Aethern überhaupt in Anwendung gebracht worden. Derselbe schüttelt ein Gemisch von Dynamit und Schwefelsäure mit Quecksilber und misst das entwickelte Stickoxyd. Da die Dynamite, wie erwähnt, neben dem Nitroglycerin in der Mehrzahl der Fälle noch andere, bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Quecksilber Gas ausgebende Bestandtheile, wie z. B. Nitrate, Carbonate, Nitrocellulose u. s. w. enthalten, so ist es besser, vor der Untersuchung des salpetersauren Esters diesen letzteren von den übrigen Gemengtheilen zu trennen (S. 337). Hat man es nun mit einem dieser Ester zu thun, so fällt, weil sich diese durchaus in concentrirter Schwefelsäure leicht lösen lassen, die Misslichkeit, mit einem breiigen Gemenge arbeiten zu müssen, hinweg. Damit erscheint aber auch die Möglichkeit gegeben, zu dem Nitrometer von G. Lunge, als dem so einfachen und leicht zu handhabenden Apparate überzugehen, und die Stickstoffbestimmung in den ätherartigen Nitrokörpern in ganz analoger Weise wie bei der Nitrose durchzuführen. Nach den von Hess in dieser Richtung ausgeführten Versuchen lässt diese Methode an Genauigkeit bei möglichster Einfachheit und Schnelligkeit der Durchführung nichts zu wünschen übrig, und gestattet in einer halben Stunde eine Stickstoffbestimmung vollständig durchzuführen.

1) Zeitschrift für analyt. Chemie 1881 p. *82.

hampion und Pellet haben vor wenigen Jahren[1]) eine scharfe le zur Stickstoffbestimmung in der Schiessbaumwolle bekannt ge- welche darauf beruht, dass beim Kochen der Nitrocellulose mit lorür und Salzsäure sämmtlicher Stickstoff des Nitrates in der on Stickoxyd entbunden wird und gemessen werden kann. Um Verfahren auf alle salpetersauren Ester ausdehnen zu können, an nach Hess das Vacuum in dem Reactionskölbchen durch Ab- einer überschüssigen wässerigen Lösung von Eisenvitriol er- und schliesslich die in concentrirter Schwefelsäure gelöste ge- Menge des zu untersuchenden salpetersauren Esters auf dem er Einsaugung einführen. Nachfolgende Tabelle zeigt die nach Methoden bestimmten Stickstoffgehalte einiger technisch wich- itroverbindungen.

	Nitrometer	Eisenlösung
ycerin aus Nobel's Kieselguhr-Dynamit, Zamky 1879	18,20 18,24 18,19	18,52 18,42 18,55
ollodiumwolle von Moll in Wien	10,98 11,05 11,23	11,27
e Schiesswolle aus Waltham Abbey 1874	12,67 12,56	—
che Schiesswolle aus dem Sprengmittel Tonite" der Fabrik zu Faversham	12,92 12,86	13,02
sische Schiesswolle von Kruppamühle 1879	12,17 12,27 12,20 12,29	—
enberger Schiesswolle, über 10 Jahre unter Wasser	12,11 11,88	—
Hirtenberger Schiesswolle, getrocknet h 2 Stunden in einem 50fachen Gemenge heil concentrirter NHO_3 und 3 Theilen concentrirter H_2SO_4 nachtitrirt	12,92 12,80 12,89	—
lycerin aus Guhrdynamit, Zamky 1880	18,20 18,21	—
itroglycerin aus Guhrdynamit 1877	18,18	—
itrirte Hydrocellulose, Zamky 1879	12,05 12,31	12,26
Englisches Schiesspapier von rentice u. Comp. zu Stowmarket	9,82	9,82

ezüglich der untersuchten Substanzen hat sich ergeben, dass, in instimmung mit den Angaben von Champion und Pellet,

[1]) Compt. rend. 83 p. 707.

die fabriksmässig erzeugte Schiessbaumwolle heute von der Beschaffenheit reiner Hexanitrocellulose weit entfernt, vielmehr in ihrer Zusammensetzung der Pentanitrocellulose zunächst kommend erscheint, währen das dermalen im Handel gängige Sprengöl der verschiedenen Dynamit der Zusammensetzung nach dem reinen Tinitrin meist schon sehr nah steht. Die Nitrohydrocellulose der Fabrik zu Zamky zeigt auffallende weise einen unerwartet niedrigen Gehalt an Stickstoff, so dass man a nehmen darf, sie würde sich in ihrer Verwendung zur Zündpatrone mischung für die Sprenggelatine durch andere, hoch nitrirte Baumwoll mit Vortheil ersetzen lassen. Der Stickstoffgehalt der untersucht Collodiumwolle stimmt mit jenem der nach Scherings' Vorschrift b reiteten Collodiumwolle vollständig überein. Von dem Schiesspapie der Firma Prentice und Comp. war ein grosser Theil in Schwef natriumlösung unlöslich, so dass hier offenbar ein speciell für d Schiesszweck bereitetes Gemenge von nitrirter und nicht nitrirter Bau wolle vorgelegen hat.

Um die Wirkung der Sprengzündhütchen zu verstärken, e pfiehlt L. Waydelin in Schönebeck bei Magdeburg (*D. R. Nr. 12,119) sie mit durchlochtem Boden und einer entsprechend g formten Bodenplatte zu versehen. Ein mit neutralem conischem Zün loche versehenes Deckplättchen wird auf die Zündmasse gelegt. - H. Bothe auf Gräfin-Laura Grube bei Königshütte (*D R. Nr. 12,098) will dadurch eine beschleunigte Entzündung der ganz Pulvermasse einer Sprengpatrone erzielen, dass er in dieselbe ein langen, mit vielen kleinen Löchern versehenen Zündkanal einsetz Das Verfahren soll sich bewähren[1]. — H. Gruson in Buck (*D. R. P. Nr. 11,999) empfiehlt Granaten, statt wie bisher m losem Pulver, mit Pulver in Form von gepressten und mit geeignet Kanälen versehenen Kuchen zu füllen.

Nach J. Sattison in Nevada City (Engl. P. 1880 Nr. 81 explodiren Sprengpatronen, welche chlorsaures Kaliu enthalten, meist nur dadurch von selbst, dass die Masse hart wird u beim Zerbrechen sich die Stücke an einander reiben. Er schlägt dah vor, derartige Mischungen mit gepulvertem Senfsamen oder Leinsam zu mischen.

Ueber die Bestimmung der Dynamitladungen fü Bohrschüsse bemerkt J. Lauer[2]), die Wirkung des explodirt Nitroglycerinpräparates sei so augenblicklich, dass die Sprengung sphäre der Kugelform gleich ist, möge die Ladung im unbegrenzt oder im begrenzten Mittel ihre Wirkung äussern. Die Thatsache i hauptsächlich bestimmend, um das Verhältniss festzustellen, welch zwischen dem Halbmesser der Sprengungssphäre, dem Sprengungshal

---

1) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1881 p. 247.

2) Zeitschrift des österr. Archit.- und Ingenieurvereins 1881 p. *15; Dingl. Journ. 241 p. *32.

messer und der Ladung besteht. Die Ladungen mehrerer Bohrschüsse verhalten sich wie die dritten Potenzen der zugehörigen Sprengungshalbmesser.

Berthelot[1]) bespricht die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion von Gasgemischen; dieselbe betrug für Wasserstoff oder Kohlenoxyd mit Sauerstoff in geschlossener Röhre 2500 Meter in der Secunde. — Sarrau und Vieille[2]) untersuchten die Explosionsprodukte von pikrinsaurem Kalium, Nitroglycerin und Schiesspulver (Jahresb. 1880 S. 380).

J. Lauer[3]) hat in der Donau bei Krems Sprengungen an einem unter Wasser liegenden Riff derart angestellt, dass die Patronen einfach auf das Gestein gesetzt wurden. Das Gestein, an welchem die Versuche gemacht wurden, ist geschichteter Gneis; die Wassertiefe beträgt an der Sprengstelle 2,9 Meter, die Oberwasser-Geschwindigkeit 3,2 Meter. Es wurden in 8 Tagen 420 Versuchsschüsse abgegeben; hierbei wurden 140 Kilogrm. Dynamit verbraucht und etwa 31 Kubikmeter Gestein abgesprengt. Bei den günstigsten Resultaten hat man mit 18 Schüssen bei einem Verbrauche von 12 Kilogramm Dynamit 6,9 Kubikmeter Gestein zertrümmert. Nach der Lauer'schen Methode kostet die Sprengung von 1 Kubikmeter durchschnittlich 10 Fl., während sich erfahrungsgemäss die Sprengkosten desselben Material-Quantums mit Bohrschüssen auf 24 Fl. belaufen. Die Aufbringung der Ladung auf dem Fels geschieht von einem eigens dazu konstruirten Fahrzeuge aus mittels eiserner Röhren, die auf den Grund hinab reichen; es ist dabei möglich, die Ladungen so dicht zu gruppiren, dass auf 1 Quadratmeter Fläche etwa 4 Ladungen kommen. Die Sprengungen bewirken eine 10 bis 30 Centimeter tief reichende muldenförmige Aushöhlung des Gesteins und zugleich eine derartige Zertrümmerung desselben, dass die abgesprengten Theile vom Strome fortgeführt werden können. Da die Ladungen nur 0,25 bis 0,50 Kilogrm. Dynamit enthalten, so kann beim Sprengen das Fahrzeug an seiner Stelle verbleiben, ein Umstand, der die Raschheit des Arbeitens so sehr befördert, dass 4 Arbeiter in 1 Tag mehr als 100 Sprengungen auszuführen vermögen. Die Sprengung geschieht elektrisch.

Nach Göbl[4]) werden an der Sprenggelatine die Unempfindlichkeit gegen Wasser und die Sicherheit in der Handhabung gerühmt, am Rhexite die gesundheitsschädlichen Explosionsgase getadelt. — Nach weiterer Mittheilung der Erfahrungen beim Bergwerksbetrieb in Preussen[5]) (vgl. Jahresber. 1880 S. 381) bildet das sogenannte prismatische Sprengpulver 4 Centimeter lange, cylindrische Pulverkerne mit einem Zündkanal in der Mitte oder am Rande. Damit an-

1) Compt. rend. 93 p. 18.
2) Compt. rend. 93 p. 61, 213 und 269.
3) Deutsche Bauzeit. 1881 p. 362.
4) Wochenschrift des österr. Ing.- und Archit.-Vereins 1881 p. 165.
5) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1881 p. 245.

gestellte Versuche ergaben auf einigen Gruben Oberschlesiens ein ungünstiges, auf andern ein günstiges Resultat.

Das als Ersatz für Sprengpulver empfohlene Holzpulver von Fairholme und Comp. in London besteht aus 61,4 Th. Natronsalpeter, 26,5 Th. Holzstoff und 12,1 Th. Schwefel. Das Pulver ist hygroscopisch; die Verbrennungsgase stinken unerträglich und erzeugen, geathmet, empfindliche Kopfschmerzen, was den Gebrauch in der Grube ausschliesst. Die Kraftprobe mit der Eprouvette verlief resultatlos, weil die Gase durch das Zündloch entwichen. Die Sprengversuche in einem Steinbruche über Tage, genau ausgeführt nach den Vorschriften von Fairholme und Comp. ergaben bei dem Halmschiessen insofern ungünstige Resultate, als keine Explosion, sondern nur eine Verbrennung im Bohrloche stattfand und die Gase wirkungslos durch den Zündkanal ausströmten, während beim Schnurschiessen die Ergebnisse ganz günstige waren und denen von gewöhnlichem Sprengpulver nicht nachstanden.

Bei den auf der fiscalischen Steinkohlengrube zu Ibbenbüren fortgesetzten Versuchen mit comprimirter Schiessbaumwolle hat dieses Material den im vorjährigen Berichte (Jahresb. 1880 S. 380) erwähnten Mangel an Explosionsfähigkeit nicht mehr gezeigt. Die Schiessbaumwolle bedarf jedoch einer möglichst trockenen Aufbewahrung, wenn sie in ihrem Effekte nicht leiden soll.

Sprenggelatine und Gelatinedynamit. Die Versuche mit diesen beiden Nobel'schen Sprengpräparaten sind im Laufe des Jahres 1880 auf der fiscalischen Friedrichsgrube bei Tarnowitz bei den festesten Gesteinarten fortgesetzt worden. Bezüglich der Sprenggelatine haben dieselben deren grosse Vorzüge gegenüber dem gewöhnlichen Dynamit sowohl an Sprengwirkung, wie geringerer Gefährlichkeit bei seiner Aufbewahrung und Verwendung aufs Vollkommenste bestätigt, und würde demnach einer allgemeineren Einführung der Sprenggelatine nur ihr hoher Preis (150 Mk. für den Centner an der Grube) entgegenstehen. Das Gelatinedynamit, welches für denselben Preis wie Kieselguhrdynamit (95 Mk. für den Centner an der Grube) geliefert wird, ist auf der Friedrichsgrube zwar fortgesetzt in grösseren Mengen zur Verwendung gelangt, hat aber das Kieselguhrdynamit nicht verdrängen können, weil es zu seiner Explosion, wenn der Erfolg ein guter sein soll, sogenannte Double-force-Zündhütchen mit 0,5 Grm. Knallsatz nöthig hat, während sonst einfache Zündhütchen mit 0,25 bis 0,3 Grm. Knallsatz genügen. Ist aber bei dem Gelatinedynamit der Initialzündimpuls nicht kräftig genug, so ist der Sprengeffekt ungenügend und in den Explosionsgasen so viel unzersetzte Salpetrigsäure enthalten, dass Athmungsbeschwerden eintreten. Ausserdem wurde auch, selbst bei Anwendung der Double-force-Zündhütchen, ein besserer Sprengeffekt als mit Kieselguhrdynamit nicht beobachtet. Ausser den vorerwähnten Versuchen ist Sprenggelatine noch auf einer Reihe von Erz- und Steinkohlengruben in Oberschlesien, Rheinland, Westfalen, Sachsen und am Harze in mehr oder minder grossem Umfange zur Anwendung ge-

kommen, und haben sich seine erwähnten Vorzüge auch dort fast durchgängig bewährt. Bei vergleichenden Versuchen mit Dynamit und Sprenggelatine beim Ortsbetriebe im Mansfeld'schen war die Wirkung ler Sprenggelatine, dem Dynamit gegenüber, eine überlegene, die erlelte Leistung eine grössere, und der Kostenaufwand, trotz des höheren reises der Sprenggelatine, im Kubikmeter Gesteinsmasse ein geringerer. n Durchschnitt rückte das Ort bei einem Querschnitt von 2,2 Meter öhe und 2,5 Meter Weite durch das Abthun von 12 mit Dynamit betzten Schüssen ebensoweit vor, als durch das Abthun von 9 mit renggelatine besetzten. Die nachfolgenden Angaben zeigen das sultat der Versuche im Einzelnen.

ung	Gebirgs-schichten	Bezeichnung des verwendeten Sprengmaterials	Zeit des Versuches	Verfahrene Schichten	Aufgefahrene Ortslänge	Inhalt derselben	Geldbetrag für Sprengmaterial incl. Zünder			Leistung für die Häuer-schicht
							Zu-sam-men	für die Häuer-schicht	für 1 Kbm.	
					Met.	Kbm	Mark		Mark	Kubikm.
lag ief- le	Conglomerat mit 2 Ab-lösungsflächen	Dynamit	1880 März	485	26	156	540	1,11	3,46	0,32
	Conglomerat	Spreng-gelatine	April	400	29	174	394	0,98	2,26	0,43
ort	Rothliegendes, Schichten dem Orte zufallend	Dynamit	Juli	277	32	128	378	1,36	2,95	0,46
ırt	Rothliegendes, Schichten vom Orte abfallend	Spreng-gelatine	Juni, Juli	747	63	378	791	1,06	2,09	0,51

Auch bei diesen Versuchen stellte sich heraus, dass die Anwendung er Sprenggelatine weniger gefährlich als die des Dynamits ist, dass prenggelatine unveränderlich im Wasser bleibt und schwerer gefriert s Dynamit. Aber trotz aller dieser Vorzüge müssen doch die in euester Zeit vorgekommenen unaufgeklärten Explosionen von Sprenglatine-Vorräthen auf Zeche Rhein-Preussen und bei Leimbach im ansfeld'schen, welche allem Anschein nach durch eine Zersetzung er Gelatine hervorgerufen sind, in der weiteren Verwendung dieses aterials stutzig machen. Jedenfalls wäre es wünschenswerth, nach ieser Seite hin noch durch eingehende Versuche Klarheit zu schaffen.

Heidemann und Göpner[1]) sprechen sich entschieden gegen die Einführung des Staatsmonopols für Explosivstoffe aus. Es ist begreiflich, dass in einem Lande, in dem der Bergbau eine so hohe Ausbildung, wie in Deutschland, erfahren hat, die Fabrikation von Sprengpulver eine sehr ausgedehnte

1) Chem. Industrie 1881 p. 333.

geworden — leider viel zu ausgedehnt und viel zu hoch, um Produktion und Consum in einem auch nur annähernd gesunden Verhältniss zu belassen. Während die Produktionsfähigkeit der im Deutschen Reiche einschl. Luxemburg belegenen Pulverfabriken nicht zu hoch mit 400,000 Ctr. anzunehmen sein wird, gestaltet sich der Verbrauch nicht höher wie höchstens jährlich 150,000 Ctr. Die den gesammten Pulverfabriken Deutschlands einschliesslich der den Fabrikanten und Händlern zuzubilligenden Entschädigung, würde nicht unter 30 Millionen Mark zu erwerben sein. Die Verzinsung zu 4 Proc. und die Amortisation zu 1 Proc. ergeben 1,500,000 Mark das Jahr. Solchen Zahlen gegenüber gestaltet sich voraussichtlich die Staatseinnahme aus dem Monopole nur gering. Deutschland hat 7 Dynamitfabriken; der Verbrauch an Dynamit beträgt in Deutschland etwa 1500 Tonnen oder 30,000 Ctr.

Magnesiumverbindungen.

Gebr. Ramdohr in Wansleben (D. R. P. Nr. 11,540 u. 11,746) wollen Chlormagnesiumlauge eindampfen, und in Brennöfen mit oxydirender Flamme und überhitztem Wasserdampf glühen. Die entweichende Salzsäure wird in passender Weise verdichtet, der aus Chlormagnesium und Magnesia bestehende Rückstand wird mit Thon und Eisenstein zu Ziegeln geformt und geglüht.

G. d'Adelswärd in Paris (D. R. P. Nr. 11,321) will zur Herstellung reiner Magnesia natürliche oder künstliche Magnesialösungen mit reinem Kalk fällen. Das erhaltene reine Magnesiahydrat wird getrocknet, geglüht, mit Wasser gemischt, zu Ziegeln geformt, diese werden stark gepresst und nach dem Trocknen mindestens 12 Stunden möglichst heftig geglüht.

Gewinnung von Magnesia aus gebranntem Dolomit (vgl. Jahresber. 1880 S. 395). J. B. Closson in Paris (D. R. P. Nr. 11,456) macht den Vorschlag, Chlormanganlaugen mit gebranntem Dolomit zu versetzen: $2\,MnCl_2 + CaO,MgO = CaCl_2 + 2\,MnO + MgCl_2$. Das Manganoxyd wird durch Luft höher oxydirt und die abgelassene Lauge wieder mit calcinirtem Dolomit behandelt, wobei sich Magnesia ausscheidet: $CaCl_2 + MgCl_2 + CaO,MgO = 2\,CaCl_2 + 2\,MgO$. In derselben Weise sollen die Abfalllaugen des Ammoniaksodaprocesses, der Chloreisenrückstände bei der Behandlung der Pyrite auf nassem Wege und der Chlormagnesiumrückstände der Stassfurter Bergwerke und des Meerwassers behandelt werden. Nach dem Zusatzpat. Nr. 15,342 wird die Abscheidung der Magnesia sehr gefördert durch Zusatz geringer Mengen Zucker oder Melasse. Es bildet sich Zuckerkalk, und aus diesem durch Chlormagnesium Chlorcalcium, Magnesia und Zucker. Letzterer greift wieder eine Menge gebrannten Dolomits an unter Bildung von löslichem Zuckerkalk u. s. f. Der Zucker wird aus der Endflüssigkeit durch Erhitzen als unlöslicher dreibasischer Zuckerkalk abgeschieden. — In ähnlicher Weise wird nach C. Scheibler in Berlin (D. R. P. Nr. 14,936) gebrannter Dolomit mit einer 10 bis 15 procentigen Zuckerlösung oder mit entsprechender Melasse behandelt. Die Auflösung des Kalkes in der Zuckerlösung erfolgt sehr

asch, Magnesia bleibt zurück. Aus der Zuckerkalklösung wird der Kalk durch Kohlensäure gefällt und die Zuckerlösung findet von neuem erwendung zur Lösung des Kalks aus Dolomit.

J. Massenez[1]) berichtet über Versuche mit diesem letzteren Verhren. C. W. Siemens machte auf dem Meeting des Iron and Steel stitute im Mai 1879 die Mittheilung, er habe sich bei seinen Oefen der agnesiaziegel bedient, und dieses Ofenfutter sei vorzüglich gewesen, ch sei dasselbe wegen des zu hohen Preises nicht zu empfehlen. Auch Thomas glaubte bloss der zu hohen Kosten halber von der Anndung der Magnesia absehen zu müssen; denn bei Gelegenheit deslben Meetings giebt er die Kosten einer einzigen Birnenausfütterung it Magnesia je nach der Retortengrösse auf 10,000 bis 20,000 Mk. . Die todtgebrannte Magnesia vereinigt alle Eigenschaften, welche r ihre Verwendung als basisches Ofenfuttermaterial in Becht kommen, indem dieselbe in den höchsten Temperaturen feuerständig und gleichzeitig gegen Wasser unempfindlich ist. Die früheren ersuche, Ziegel aus Magnesia herzustellen, sind für die hüttenmännische raxis im Grossen ohne Bedeutung gewesen. Man verwandte zur Ziegelbrikation bis jetzt den natürlich vorkommenden Magnesit, welcher sich grossen Mengen, jedoch ziemlich unrein, auf Euböa findet, ferner in bbauwürdiger Menge in Steiermark und bei Frankenstein in Schlesien. essié du Motay verwandte zu den von ihm angefertigten Ziegeln agnesit von Euböa. Obschon er denselben so viel wie möglich reinigte, enthielten seine Ziegel doch noch eine beträchtliche Menge Kieselsäure. Magnesitproben aus Euböa, in Hoerde untersucht, enthielten:

Kieselsäure	3,92
Eisenoxyd und Thonerde	0,98
Kohlensauren Kalk	6,84
Kohlensaure Magnesia	88,10
	99,84

In Hoerde untersuchte Magnesiaziegel von Tessié du Motay waren folgendermaassen zusammengesetzt:

Kieselsäure	6,87
Eisenoxyd und Thonerde	1,86
Kalk	3,18
Magnesia	87,80
	99,71

Aus dem schlesischen Magnesit werden sehr schön aussehende Ziegel von Haupt und Lange in Brieg angefertigt. Diese Ziegel sollen auf schlesischen Hütten beim Flammofenbetrieb in Verwendung sein, doch lässt ihre Zusammensetzung sie für die Anwendung in Bessemerretorten als weniger geeignet erscheinen. Die Untersuchung von Ziegeln aus Brieg im Hoerder Laboratorium ergab:

1) Stahl und Eisen 1881 p. 98.

Kieselsäure	9,65
Eisenoxyd und Thonerde	0,52
Kalk	0,78
Magnesia	89,78
	100,73

Aus steierischem Magnesit wurden auf den vormals Rothschild'schen Werken in Witkowitz Ziegel dargestellt. Alle diese aus Magnesit dargestellten Ofenfütterungen haben nun den Nachtheil, dass sie, abgesehen von dem unerwünscht hohen Gehalt an Kieselsäure, sich viel zu theuer stellen.

Nach dem Closson'schen Verfahren wird der rohe Dolomit gebrannt, mit Wasser zu Milch angerührt und mit der Chlormagnesiumlauge in Rührbottichen eingemaischt. Die Reaction vollzieht sich sehr schnell und sicher. Die Magnesia wird in Filterpressen abgepresst und der Rest von Chlorcalciumlauge ausgewaschen. Das so gewonnene Material ist vollkommen plastisches Magnesiahydrat, welches alsdann zu Chamotte gebrannt wird, die entweder direkt mit Wasser angefeuchtet in die Oefen eingestampft werden kann oder zu Ziegeln geformt wird. Zur Herstellung von 1000 Kilogrm. Magnesia sind erforderlich 1250 Kilogrm. Aetzdolomit und 8750 Kilogrm. gewöhnliche Stassfurter Abfalllauge. Die gesammten Arbeitslöhne für das Einmaischen, Abpressen, Aussüssen und Formen des Magnesiahydrats zu Ziegeln zum Zweck der Trocknung übersteigen für die Tonne Magnesia nicht 4 Mk. Nach den bis jetzt in Hoerde durchgeführten Versuchen mit Verfahrungsweisen von Closson und Scheibler, ergiebt es sich, dass die Selbstkosten beider Methoden ungefähr gleich sind. Beide haben den Vorzug, dass sie zur Herstellung grosser Mengen von technisch reiner Magnesia nur sehr geringe Arbeitskräfte beanspruchen. Es wurde in Hoerde nach dem Scheibler'schen Verfahren Magnesia von folgender Zusammensetzung dargestellt:

Kieselerde, Eisenoxyd und Thonerde	1,47
Kalk	2,18
Magnesia	95,99
	99,64

Nach dem Closson'schen Verfahren in Hoerde dargestellte Magnesia enthielt:

Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde	1,05
Kalk	1,94
Magnesia	96,60
	99,59

Die Darstellung von Ziegeln und Formstücken aus der künstlich hergestellten Magnesia bietet in Hoerde keine Schwierigkeiten mehr. Der grosse Vorzug der Magnesiachamotte, gegen Wasser sich unempfindlich zu zeigen, gestattet, aus diesem Material die complicirtesten Formstücke anzufertigen und zu brennen, ohne dass Reissen oder Schwindung eintritt. Man erhält auf diese Weise Bessemerretortenböden von

chemisch vollständig homogenem Material und von grosser Dichtigkeit und Härte. Verf. glaubt, dass die Magnesiaziegel nicht theurer, oder doch nicht nennenswerth theurer werden als Dolomitziegel, während die Haltbarkeit der Magnesiaziegel nach bisherigen Versuchen weit grösser ist als jene der Kalkmagnesiaziegel.

A. Frank[1]) hat bereits i. J. 1864 Magnesia aus Chlormagnesiumlaugen durch Fällen mit Kalk im Grossen dargestellt und zu 4 bis 6 Mk. die 100 Kilogrm. verkauft; daraus hergestellte Steine hielten sich sehr gut in der Feuerbrücke eines Flammenofens. Die Fabrikation wurde wieder aufgegeben, weil kein Bedarf nach Magnesia vorlag. — Zur Gewinnung einer leicht auswaschbaren Magnesia soll man nach Th. Schlösing[2]) einen 34 bis 36 Proc. Kalk enthaltenden Kalkbrei durch eine gelochte Metallplatte in eine 25 bis 40procentige Chlormagnesiumlösung eintreten lassen. Die Magnesia scheidet sich dann innerhalb einiger Tage ebenso fadenförmig ab, wie der Kalk in die Chlormagnesiumlösung gekommen ist, und lässt sich daher leicht auswaschen. — Th. Twynam (Engl. P. 1880 Nr. 1019) kocht gepulverten Dolomit mit Chlorcalciumlösung und filtrirt von der ausgeschiedenen Magnesia ab. Aus der Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen Calciumoxychlorid aus, welches bei der Behandlung mit Wasser in Calciumhydrat und Chlorcalcium zerfällt.

H. Precht[3]) empfiehlt die Darstellung von Magnesia aus Kieserit durch Glühen mit Kohle (vgl. S. 220). Soll die Zersetzung von Magnesiumsulfat nach der Gleichung $2 MgSO_4 + C = 2 MgO + 2 SO_2 + CO_2$ beim Glühen vollkommen vor sich gehen, so ist eine ausserordentlich innige Mischung des Sulfats mit der Kohle erforderlich. Bei der Gewinnung von Kieserit aus den Löserückständen der Chlorkaliumfabrikation wird derselbe durch Schlemmen und Sieben von anderen Gemengtheilen getrennt. In diesem feinen, schlammförmigen Zustande lässt sich der Kieserit mit Kohlenpulver, wozu Braunkohlenstaub gut geeignet ist, mischen, welcher alsdann nach dem Erhitzen eine mit organischer Substanz innig durchdrungene Masse darstellt. Das Glühen des Kieserits kann in Muffelöfen oder in stehenden Thonretorten vorgenommen werden, wobei die Form der zu glühenden Masse einen erheblichen Einfluss auf den Verlauf der Zersetzung ausübt. Dünne Platten, welche beim Anfüllen des Ofens zahlreiche Hohlräume bilden und so der Einwirkung der Wärme von allen Seiten ausgesetzt sind, lassen sich am leichtesten zerlegen, dagegen geht die Zersetzung einer voluminösen Mischung von gemahlenem Magnesiumsulfat und Kohle langsamer vor sich, weil die Wärme in das Innere der Masse schwer eindringt. Die Menge der zur Mischung erforderlichen Kohle beträgt theoretisch 5 Proc.; in der Praxis ist jedoch zur Erlangung

1) Industrie-Blätter 1881 p. 277.

2) Compt. rend. 93 p. 156, 215 und 276; Bullet. de la soc. d'encouragem. 8 p. 477.

3) Chem. Industrie 1881 p. 350.

einer vollständigen Zersetzung die doppelte Menge Kohle nothwendi Die erhaltene Magnesia ist fast weiss und enthält als Verunreinigu nur eine geringe Menge Kohle, Thon und Calciumsulfuret; letzter kann durch Kochen mit Chlormagnesium entfernt werden, indem Chl calcium und Schwefelwassersoff gebildet wird; durch Auswaschen d Chlorcalciums erhält man ein fast kalkfreies Produkt. Die Ausbeu an Magnesia beträgt, wenn der Kieserit 60 Proc. $MgSO_4$ enthä 20 Proc. Die bei diesem Verfahren gebildete Schwefligsäure ist b Weitem hochgrädiger, als die, welche beim Verbrennen von Schwe bez. Schwefelkies gewonnen wird; 2 Vol. Schwefligsäure sind mit 1 V Kohlensäure gemischt, und da letztere bei der Schwefelsäurefabrikati keinen nachtheiligen Einfluss ausübt, so kann das Gas, wenn es frei von Salzsäure, sofort in Bleikammern geleitet werden. Der Kiese enthält häufig Chlornatrium, welches beim Glühen in Natriumsulfat u Salzsäure zerlegt wird; daher ist zunächst eine Reinigung der Schwefl säure von der Salzsäure durch Waschen mit Wasser erforderlich.

Zur Herstellung von kohlensaurer Magnesia w Gutzkow in San Francisco (Amerik. P. Nr. 235,231) die Mutt lauge von Seesalzwerken mit Kalk fällen und das erhaltene Magnesi hydrat nach dem Auswaschen bei 49° mit Kohlensäure behandeln.

Die Löslichkeit des kohlensauren Magnesiums i kohlensäurehaltigem Wasser ist nach Versuchen von P. Eng und J. Ville[1]) in folgender Weise von Temperatur und Druck a hängig:

Druck Atm.	Temperatur	$MgCO_3$, gelöst im Liter kohlens. Wasser	Druck Millim.	Temperatur	$MgCO_3$, gelö im Liter kohlens. Wasser
1,0	19,5°	25,79 Grm.	751	13,4°	28,45 Grm
2,1	19,5	33,11	763	19,5	25,79
3,2	19,7	37,3	762	29,3	21,95
4,7	19,0	43,5	764	46,0	15,7
5,6	19,2	46,2	764	62,0	10,35
6,2	19,2	48,51	765	70,0	8,1
7,5	19,5	51,2	765	82,0	4,9
9,0	18,7	56,59	765	90,0	2,4
			765	100,0	0,0

H. Beckurts[2]) bespricht die Darstellung der Magnesi alba nach dem Verfahren von Pattinson, nach welchem jet die grösste Menge derselben hergestellt wird. Dasselbe beruht auf d Thatsache, dass bei Einwirkung von Kohlensäure auf in Wasser si befindendes kohlensaures Calcium und Magnesium unter Druck zunäch nur Magnesiumcarbonat als Bicarbonat in Lösung geht und sich,

1) Compt. rend. 93 p. 340.
2) Archiv der Pharm. 218 p. 429; 219 p. 13.

ge noch ungelöstes Magnesiumcarbonat vorhanden ist, keine Spur Calciumcarbonat auflöst, sowie ferner auf der bekannten Eigenift der Magnesiumbicarbonatlösung beim Erhitzen unter Abscheig eines basischen Carbonates zerlegt zu werden (vergl. Jahrescht 1880 S. 395). Pattinson empfiehlt zu dem Zwecke den)mit. Dieser wird zunächst schwach geglüht, sodann in fein gelenem Zustande mit einer bestimmten Menge Wasser in einen nder mit horizontaler Axe gebracht und hier mit einem Rührwerk während in Bewegung erhalten. In den Cylinder presst man nun r einem Drucke von 5 bis 6 Atm. so lange Kohlensäure ein, bis der sere Theil des kohlensauren Magnesiums des Dolomits in Lösung ingen, aber auch noch genügend ungelöst vorhanden ist, um Aufng von kohlensaurem Calcium zu vermeiden. Immer bleibt, in chem Verhältnisse man auch Wasser und Dolomit anwenden mag, Theil des Magnesiumcarbonates ungelöst, eine Thatsache, die sich dadurch erklärt, dass bei einer gewissen Concentration der Magnesiumrbonatlösung ein Gleichgewichtszustand eintritt. Am Ende der ration wird die Lösung des Magnesiumbicarbonats von dem unlösen Calcium- und Magnesiumcarbonat durch Pressen oder Filtration ennt. Der von der Lösung getrennte Rückstand hatte beispielsweise folgende Zusammensetzung:

	Presskuchen feucht	Presskuchen trocken		
	I	II	III	IV
Wasser	40,7	—	—	—
Unlösliches in Salzsäure .	0,8	1,33	4,2	4,2
Calciumcarbonat . . .	46,4	78,26	70,5	71,8
Magnesiumcarbonat . .	12,1	20,54	25,3	24,0

Endlich wird die Lösung des Magnesiumbicarbonates durch Wasserpf zum Kochen erhitzt, dadurch das kohlensaure Magnesium in Form s weissen voluminösen Pulvers ausgefällt, dieses durch Absetzenen von der Flüssigkeit getrennt und als Schlamm in mit Leinwand Boden versehene Formen gebracht. Nachdem das Wasser so weit dunstet ist, dass die Masse „Halt macht“ d. i. ihre durch die Form bene Gestalt freiwillig nicht mehr verändert, wozu meist zwei, auch l drei Tage erforderlich sind, wird der Formeninhalt durch Umden auf ein Brett gebracht und an der Luft zunächst getrocknet. n kommen die lufttrocknen Kuchen in den Vorwärmeofen und zu in den eigentlichen Trockenofen, wo sie bei etwa 60° völlig auskinen. Das Gewicht eines solchen 60 Centim. langen und breiten und ntim. dicken Kuchens beträgt in feuchtem Zustande durchschnitt20 Kilogrm., nach dem völligen Trocknen nur 2 bis 2,5 Kilogrm. h einem andern Vorschlage Pattinson's soll der Dolomit für e Verwendung zur Darstellung von Magnesia alba nur so lange gest werden, dass allein das kohlensaure Magnesium des Minerals seine ilensäure verliert, oder aber dem durch Glühen bis zum völligen

Verluste seiner Kohlensäure zersetzten Minerale vor der Behandlung mit Kohlensäure durch Auslaugen mit Wasser der grössere Theil des Kalkes entzogen werden. Das Glühen des Dolomits vor seiner Behandlung mit Kohlensäure ist unerlässlich, weil das unzersetzte Material beim Behandeln mit Wasser und Kohlensäure keine Lösung von zweifach kohlensaurem Magnesium giebt. Verf. erklärt dies durch die Annahme, dass im Dolomit eine wirkliche, aus Calcium- und Magnesiumcarbonat bestehende Verbindung enthalten ist, welches beim Glühen in seine Oxyde zerlegt wird, die dann durch Behandlung mit Kohlensäure in ein Gemenge der entsprechenden Carbonate übergeführt werden. Falls bei dem Glühen, schon bevor alle Kohlensäure sich abspaltet, das Zerfallen des Doppelsalzes, aus welchem der Dolomit besteht, in ein Gemisch von Calcium- und Magnesiumcarbonat eintritt, wird muthmaasslich bereits das ganz schwach, d. h. eben bis zur Aufhebung der Verbindung geglühte Mineral Verwendung finden können. Zu stark geglühter Dolomit ist wegen der beim Löschen desselben stattfindenden Temperaturerhöhung für den Process ungeeignet.

Der vom Verf. in Nauheim auf Magnesia alba verarbeitete Dolomit stammte aus den Gruben bei Diez im Lahnthal (I. und II.) und dem Kalkwerk Alshausen bei Wetzlar (III.) und besass vor dem Glühen die folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Calciumcarbonat	54,59	53,58	52,5
Magnesiumcarbonat	44,67	42,63	42,5
Eisenoxyd und Thonerde	0,42	0,81	3,5
Thon, Sand, Kieselsäure	0,44	2,35	1,5
Wasser	0,48	0,63	—
	100,60	100,00	100,00

Begreiflicherweise ist ausser der Reinheit des Dolomits und der des zur Fabrikation verwandten Wassers auch diejenige der Kohlensäure nicht ohne Einfluss auf die Güte des Präparates. In der Fabrik zu Bad Nauheim wird eine sehr reine Kohlensäure verwandt, welche in der Umgebung der Fabrik der Erde entströmt.

Die Lösung enthält auf 1 Mol. Magnesia 2 Mol. Kohlensäure. Berücksichtigt man nun, dass das beim freiwilligen Verdunsten der Lösung sich ausscheidende Carbonat $MgCO_3 . 3 H_2O$ (oder $MgO, CO_2 + 3HO$) völlig geschmacklos ist, während die Lösung in kohlensäurehaltigem Wasser den bittern Magnesiageschmack besitzt, so ist es wahrscheinlich, dass die Lösung das Bicarbonat enthält und nicht eine Lösung von Carbonat in kohlensäurehaltigem Wasser darstellt. Beim Erhitzen dieser Lösung auf etwa 70° wird fast die ganze Menge des Magnesiumsalzes als $MgCO_3 + 3 H_2O$ abgeschieden. Erhitzt man hingegen eine solche Lösung sofort zum Kochen, so scheidet sich alsbald ein basisches Carbonat, das ist die Magnesia alba des Handels, ab. Die Concentration der Lösung und die Dauer des Kochens sind ohne Einfluss auf die Zusammensetzung der ausfallenden basischen Verbindung. Als einfachste

Formel für die aus Fabriken entnommene, wie für die vom Verf. durch Erwärmung einer Lösung von Magnesiumbicarbonat erhaltene Magnesia alba ergiebt sich: $5\,MgCO_3 . 2\,Mg(OH)_2 . 7\,H_2O$ (oder $5\,MgO, CO_2 + 2\,MgO, HO + 7\,HO$) welche in 100 Theilen 42,4 MgO, 34,2 CO_2 und 22,4 H_2O verlangt und desshalb wohl als die, die Zusammensetzung der nach dem Pattinson'schen Verfahren erhaltenen Magnesia alba ausdrückende, angesehen werden darf. Die Zusammensetzung der durch Fällung erhaltenen Magnesia entspricht am besten der Formel $3\,MgCO_3 . Mg(OH)_2 . 4\,H_2O$ (oder $3\,MgO, CO_2 + MgO, HO + 4\,HO$). Dass das beim Erhitzen aus Bicarbonatlösung sich abscheidende Salz ein basischeres ist, als das durch Fällung entstehende, wird im Wesentlichen auf die höhere Temperatur und wohl auch auf das meistens in grösserer Menge vorhandene Wasser, welches, wie jene, die Austreibung der Kohlensäure begünstigt, zurückzuführen sein. Als Verf. endlich lufttrocknes neutrales kohlensaures Magnesium mit viel Wasser kochte, erhielt er ein Salz, welches weniger Magnesia und Kohlensäure, als die oben beschriebene Magnesia alba enthielt, und der Formel $3\,MgCO_3 . Mg(OH)_2 . 5\,H_2O$ entsprechend zusammengesetzt war.

Das zum Unterschied von der gewöhnlichen Magnesia carbonica levissima „ponderosa" genannte und in Deutschland keine Verwendung findende Präparat soll nach Vorschrift der englischen Pharmacopöe durch Zusatz einer Lösung von Magnesiumsulfat zu einer solchen von Natriumcarbonat bis zur gegenseitigen Zersetzung, Abdampfen der Mischung, Auswaschen des Rückstandes mit heissem Wasser und Trocknen bei 100° dargestellt werden, und ein weisses, schweres, der Formel $3\,MgCO_3 . MgO . 5\,H_2O$, welche 41,9 Proc. MgO, 34,6 Proc. CO_2 und 23,5 Proc. H_2O verlangt, entsprechend zusammengesetztes Pulver sein. Man kann auch aus der nach dem Pattinson'schen Verfahren erhaltenen Lösung von saurem Magnesiumcarbonat Magnesia carbonica ponderosa erzeugen. Jedoch zeigt sich zwischen beiden Präparaten trotz gleicher oder nahezu gleicher chemischer Zusammensetzung ein wesentlicher Unterschied. Das nach der englischen Pharmacopöe dargestellte Salz erscheint nämlich unter dem Mikroskope durchweg aus rundlichen amorphen Körnern, während das andere Präparat sich dem bewaffneten Auge, wie die leichte Magnesia alba, aus durchsichtigen Prismen und Bruchstücken solcher darstellt. Die aus einer Lösung von zweifach kohlensaurem Magnesium durch Magnesia (MgO) niedergeschlagene Verbindung gehört der schweren Modification an.

H. C. Hahn[1]) empfiehlt Chlormagnesium als Lösungsmittel für Chlorsilber; zur Gewinnung von Chlormagnesium aus Mutterlaugen soll es vom Chlorcalcium durch fractionirte Krystallisation getrennt werden.

H. Hager[2]) findet, dass das in kalter Lösung entstandene Mag-

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 417 und 429.
2) Pharm. Centralhalle 1881 p. 224.

[illegible] in Wasser klar löslich, in kochend heisser wässeriger Oxal-[illegible] völlig unlöslich ist, in der erkaltenden Flüssigkeit sich aber [illegible] Menge wieder löst, dass Glycerin ein Trübewerden der kalten [illegible] verhindert, ohne die Ausscheidung des Salze[illegible] Lösung zu beschränken. Zur Prüfung der Mag[illegible] auf Kalk mischt man das Pulver mit etwa der zehnfachen Meng[illegible] Glycerin und etwas Wasser und hierauf mit der 40—50fachen Meng[illegible] Oxalsäurelösung. Beide Basen werden zu Oxalaten [illegible] das des Kalks ungelöst bleibt, das der Magnesia in Lösun[illegible]. Nach einer halben Stunde, also nicht sogleich, wird filtrir[illegible] Calciumoxalat gesammelt, mit Wasser gewaschen u. s. f. Das Filtra[illegible] in einen gläsernen Kolben gegeben und nach 5 bis 8 Minuten lange[illegible] heiss filtrirt, um das ausgeschiedene Magnesiumoxala[illegible]. Das eine wie das andere Oxalat wird getrocknet und durc[illegible] in Calciumoxyd und Magnesiumoxyd verwandelt. Liegt ei[illegible] von Salzen des Calcium und Magnesium vor, so versetzt man di[illegible] mit Glycerin, dann hinreichend mit Ammoniumoxalat und hierau[illegible] mit Oxalsäurelösung, damit die Flüssigkeit stark sauer ist. Nac[illegible] einer halben Stunde wird das Calciumoxalat gesammelt und da[illegible] gekocht, um das Magnesiumoxalat abzuscheiden. Ist die Magnesi[illegible] in Salzsäure zu trennen, so mischt man die Flüssigkeit zuer[illegible] Glycerin, dann mit Ammoniumoxalat in ausreichender Menge, s[illegible] Magnesiumsalz durch das Ammoniumoxalat auch vollständi[illegible] Berechnung zersetzt wird und endlich noch mit Oxalsäure[illegible], um nun durch Kochung das Magnesiumoxalat auszuscheiden [illegible] wird mit Ammoniumcarbonat im Ueberschuss versetzt, auf[illegible] zur Trockne eingedampft, das Glycerin mit Weingeist fortge[illegible] und dann der in Weingeist unlösliche Rückstand mit heissem [illegible] Wasser behandelt, um das Eisenoxydhydrat zu [illegible]. Zur Trennung der Magnesia von den Alkalien wird die Salz[illegible] direkt mit Ammoniumoxalat und freier Oxalsäure versetzt, ge[illegible] und kochend heiss filtrirt. Ein Glycerinzusatz wäre hier über[illegible].

Baryum-, Strontium- und Calciumverbindungen.

Das Vorkommen von Strontianit in Westfalen be[illegible] Venator[1]). Der Strontianit wurde früher nur in gering[illegible] Mengen bei dem Dorfe Strontian in der schottischen Grafschaft Argyl[illegible] im Harze, in Sachsen und in Salzburg gefunden und fand nur eine unte[illegible] geordnete Anwendung in der Pyrotechnik. Im Jahre 1872 entdeckt[illegible] F. v. Fleischer das Verfahren, vermittels des Strontianits den Zucker[illegible] gehalt aus der Melasse zu fällen. Hierdurch wurde die Nachfrage nac[illegible] Strontianit bedeutender. Die Dessauer Raffinerie bezog ihren Beda[illegible]

1) Glückauf 1881 Nr. 81.

aus Westfalen, aber da das Mineral nur oberflächlich und gelegentlich gewonnen wurde, so trat bald bei vergrösserter Zuckerproduktion Mangel ein, bis ein regelmässiger bergmännischer Betrieb eingerichtet wurde. Gegenwärtig sind in dem Gebiete über 1200 Arbeiter thätig, die Hälfte davon im Dienste der Dessauer Raffinerie. Das Vorkommen vertheilt sich auf eine sehr ausgedehnte Fläche. Abgesehen von einigen Punkten nördlich von Münster reicht dieselbe von letzterem Orte bis zur Lippe in nordsüdlicher, von Herne bis Oelde in westöstlicher Richtung und hat einen Flächeninhalt von 24 Quadratmeilen. Die Formation gehört der Kreide, und zwar dem Obersenon an.

Wirkung der Kohlensäure auf Kalk. Leitet man über rothglühenden gebrannten Kalk Kohlensäure, so wird der Kalk, wie F. M. Raoult[1]) berichtet, in wenigen Augenblicken weissglühend unter Bildung der Verbindung $(CaO)_2CO_2$. Bei schwacher Rothglut nimmt dieselbe abermals Kohlensäure auf, bis sich schliesslich $(CaO)_4(CO_2)_3$ bildet. War der Kalk beim Brennen zu hoch erhitzt, so wird die Kohlensäure nur langsam aufgenommen.

Zur Prüfung von Kalkstein auf Magnesia erwärmt man nach Pichard[2]) eine gepulverte Probe nicht völlig auf Rothglut und prüft mit Lackmuspapier. Bei Gegenwart von Magnesia reagirt das Pulver alkalisch.

Aluminiumverbindungen und Ultramarin.

Zur Gewinnung von Thonerdehydrat aus natürlichen Thonerdesilicaten werden dieselben nach H. Müller in Kohlscheid (D. R. P. Nr. 12,947) mit Kalkstein, Magnesit oder Dolomit, sowie mit kohlensauren oder mit schwefelsauren Alkalien und Kohle bis zu heller Rothglut erhitzt. Die durch Auskochen mit Wasser erhaltene Lösung von Alkalialuminat wird in bekannter Weise in Thonerdehydrat und Alkalicarbonat zerlegt.

Um das Eisen aus Thonerdesulfatlösungen abzuscheiden fügen Chadwick in Manchester und Kynaston in St. Helens (D. R. P. Nr. 14,185) Ferrocyancalcium und um das Absetzen des Berlinerblau zu beschleunigen geringe Mengen Kupfer- oder Zinksulfat hinzu (vgl. Jahresb. 1880 S. 391).

Zur Gewinnung von Kornalaun behandelt E. Nocq in Noyon (Oestr. Priv. v. 7. Juli 1881) Bauxit mit Schwefelsäure, lässt absitzen, versetzt mit schwefelsaurem Ammoniak oder Potasche, verdampft und giesst die concentrirte Lösung in flache Schalen aus, so dass sie rasch erkaltet. Der in kleinen Krystallen abgeschiedene Alaun (Kornalaun) wird durch Ausschleudern von der Mutterlauge getrennt. — A. Loir[3]) bespricht die Krystallisation der Alaune.

1) Compt. rend. 92 p. 189.
2) Annal. de chim. et de phys. 15 p. 533.
3) Compt. rend. 92 p. 1166.

Das Aluminiumpalmitat, eine Verbindung von Thon[illegible] und Palmitinsäure, ist nach K. Lieber[1]) ein Harz ähnlicher K[illegible] mit [illegible] Eigenschaften, die ihn zu mannigfacher [illegible] in verschiedenen Industriezweigen befähigen. Es schmilz[illegible] bei [illegible] Temperatur als Dammar und Copalharz, löst sich lei[illegible] Terpentinöl und Benzin auf und hat selbst bei einer Lösung von [illegible] und 5 Th. des Auflösungsmittels noch lackartig dickfl[illegible] Consistenz, ist also sehr ausgiebig. Der so erhaltene Lack schläg[illegible] Papier nicht durch, wird niemals brüchig, sondern bleibt immer bieg[illegible] [illegible] und bekommt erst einige Zeit nach dem Aufstre[illegible] [illegible] Klebkraft, die aber nach dem Trocknen wieder verschwi[illegible] Der Lack hat einen schönen Seidenglanz und verträgt jeden Zusatz [illegible] Dammar und Copal, wodurch er einen höheren Glanz erhält, den be[illegible] [illegible] dagegen die Eigenschaft benimmt, spröde und brüchig zu w[illegible] [illegible]. Das Aluminiumpalmitat dürfte nach Angabe des Verf. für Tape[illegible] [illegible], für Kattundruckereien bezieh. Kattunfabriken und Appret[illegible] [illegible], für Lackfabriken, für die Fabrikation von künstlichem Le[illegible] von [illegible] Zeugen u. dgl. von Wichtigkeit sein. In der Tapet[illegible] [illegible] eignet sich der aus dem Aluminiumpalmitat hergestellte La[illegible] [illegible] durch seine hervorragende Eigenschaft, auf Papier nicht dur[illegible] [illegible], zum Golddruck und zum Ueberziehen von imitirten [illegible] [illegible], den ersteren den dem gepressten Leder eigenth[illegible] [illegible] Glanz verleihend und die letzteren in demselben erhaltend. [illegible] [illegible] einen vorzüglichen vegetabilischen Leim, der nicht verd[illegible] [illegible] neutral ist und bleibt, somit keinen schädlichen Einfluss [illegible] ausübt. Als solcher kann er mit Vortheil zur Herstel[illegible] [illegible] dienen. Den Kattunfabriken u. dgl. liefert er [illegible], welche den Stoffen einen hohen Glanz verleiht, der s[illegible] [illegible] Waschen nicht ganz verschwindet. Diese Appretur [illegible] [illegible] vollkommenen Neutralität und Indifferenz selbst bei [illegible] Farben bedruckten oder gefärbten Stoffen angewe[illegible] [illegible], ohne die Farben im geringsten zu beeinträchtigen. Der [illegible] ist vom Wasser durchaus unangreifbar und kann eben [illegible], da er vollkommen biegsam bleibt, mit Vorthei[illegible] [illegible] von künstlichem Leder, gummiähnlichen Zeugstoffen [illegible] Zeugen Anwendung finden.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Thone[illegible] wird nach [illegible] v. Reiss[2]) die Lösung zur Neutralisation der f[illegible] [illegible] Ammoniak versetzt, mit Essigsäure schwach angesäuert, [illegible] etwas Chlorcalcium zugefügt. Arbeitet man mit [illegible] Lösung, so ist zu beachten, dass nicht zu viel Cl[illegible] [illegible] wird, weil sonst dass sich ausscheidende Calcium[illegible] [illegible] geben kann. Man setzt nun nach und nach [illegible]

1) Dingl. Journ. 240 p. 244.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1177.

Lösung in Ammonium-
...igkeit, welche den
...irt enthält, zunächst
...en Rest von Ammoniak
...en durch Versetzen mit
...führen. Das Schwefel-
...nd als solches gewogen.
...isens von Aluminium
...gut durchführen. Unterwirft
...erschuss von Ammoniumoxalat
...monium- und Aluminium-Am-
...eidet sich zuerst das Eisen als
...tiven Elektrode ab, während die
..., als die Menge von Ammonium-
...bildeten Ammoniumcarbonats. Zur
...trale oder schwach saure Lösung der
...n Ueberschuss und fügt noch so viel
...dass auf 0,1 Grm. Oxyde 2 bis 3 Grm.
...d elektrolysirt die heisse Lösung. Man
...lange einwirken zu lassen, bis neben Eisen
...gefällt ist, da dann leicht ein Theil der-
...en absetzt und nicht entfernt werden kann.
...n, wie bei der Trennung von Mangan ange-
...n, das Eisen nach vorherigem Abgiessen der
...Oxalsäure zu lösen und die Elektrolyse zu wie-
...Thonerde in der vom Eisen abgegossenen Flüssig-
...fällen, versetzt man mit Ammoniak, kocht längere
...r Bestimmung der Thonerde wie gewöhnlich. Ist
...miniums nicht grösser, wie die des Eisens, so giebt
...e Weiteres scharfe Resultate. Im entgegengesetzten
...den Thonniederschlag, ohne den Strom zu unterbrechen,
...iges Hinzufügen von Oxalsäure lösen und neuerdings
...(vgl. Jahresber. 1880 S. 412).

...ei der in gleicher Weise, wie bei Kobalt ausgeführten Be-
...g von Eisen geht die Elektrolyse bei einer genügenden
Ammoniumoxalat ganz glatt, ohne jede Ausscheidung einer
...dung von statten. Das Eisen scheidet sich als glänzende,
sehr fest haftende Masse auf dem Platin ab. Das reducirte
...tagelang der Luft ausgesetzt werden, ohne dass eine Oxy-
...elben wahrgenommen werden kann (vgl. S. 3).

...usscheidung des Mangans aus der mit Salpetersäure ver-
...ung als Peroxyd ist nur bei kleineren Mengen ganz voll-
...ausgesetzt, dass der Gehalt an Salpetersäure gering ist und
...schen ohne Unterbrechung des Stromes geschieht. Führt
...angan durch Hinzufügen eines Ueberschusses von Kalium-
...e lösliche Doppelverbindung über und elektrolysirt, so wird

beendet, wenn die über dem sich rasch und gut absetzenden, br
Niederschlage stehende Flüssigkeit die rein gelbe Farbe alkal
Chromatlösungen zeigt. Hat man durch einen Vorversuch das ung
Wirkungsverhältniss der alkalischen Chamäleonlösung gegen d
prüfende Chromlösung ermittelt, so kann man bei den weiteren Titri
das Ende derselben mit ganz befriedigender Schärfe erkennen,
auf diese Weise die volumetrische Bestimmung des Chroms oh
herige Abscheidung von Eisenoxyd und Thonerde möglich ist.
man in eine heisse, mit Natriumcarbonat stark alkalisch gemach
manganatlösung die neutrale Lösung eines Mangansalzes einflie
bildet sich sofort ein Niederschlag, welcher sowohl das Man
Permanganates, als das des Mangansalzes enthält und sich wahrsc
nach der Gleichung bildet: $3 MnO + Mn_2O_7 = MnO_2$. Hierbe
Process als beendet anzusehen, wenn die über dem sich eben
absetzenden Niederschlage von Mangansuperoxyd stehende Fl
vollständig entfärbt ist. Selbst beträchtliche Mengen von E
und Thonerde verhindern die Erkennung des Endes der Titriru
weil sie, wie auch bei der Bestimmung des Chroms, gefällt wer

Unterwirft man zur Trennung des Eisens von Ma
Lösung von Eisenoxyd- und Manganammoniumoxalat der El
ohne vorher einen grossen Ueberschuss von Ammoniumoxa
zufügen, so tritt nach A. Classen und M. A. Reiss[1])
charakteristische Färbung der Permangansäure auf und es sc
nach und nach Eisen haltiges Superoxyd auf der positiven
auf der negativen Elektrode ab. Die Trennung beider Meta
nur möglich, wenn man die Bildung von Mangansuperoxy
verhindert, bis der grösste Theil des Eisens gefällt ist, was
einen Zusatz von Natriumphosphat, am leichtesten aber d
grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat erreichen lässt.
Fällen beobachtet man bei Einwirkung des Stromes an d
Elektrode die charakteristische Färbung der Permangansä
aber nach der negativen Elektrode hin sofort wieder verschw
nachdem der grösste Theil des Ammoniumoxalats durch d
Carbonat übergeführt worden, tritt die Färbung bezieh.
Mangansuperoxyd auf. Man versetzt die Flüssigkeit zunä
moniumoxalat, erhitzt, löst noch 3 bis 4 Grm. Ammonium
Flüssigkeit auf und elektrolysirt sofort. Die Trennung b
geht besonders bei geringerem Mangangehalt äusserst schn
vor sich. Beträgt der Gehalt an Mangan mehr als das
Eisens, so dauert die Fällung des letzteren länger; man
eine vollständige Trennung zu erzielen, auch genöthigt, d
dene Superoxyd nochmals in Oxalsäure zu lösen (man setz
brechung des Stromes, so viel hinzu, bis die Flüssigkei
erscheint) und den Strom neuerdings einwirken zu la

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 162

Mangans als Superoxyd aus der Lösung in Ammonium- quantitativ ist, so muss man die Flüssigkeit, welche den l des Mangans als Superoxyd suspendirt enthält, zunächst g des Ammoniumcarbonats kochen, den Rest von Ammoniak äure neutralisiren und das Mangan durch Versetzen mit onium in Schwefelmangan überführen. Das Schwefel- im Wasserstoffstrome geglüht und als solches gewogen.

ntitative Trennung des Eisens von Aluminium elektrolytischem Wege sehr gut durchführen. Unterwirft die mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat sung von Eisenoxyd-Ammonium- und Aluminium-Am- t der Elektrolyse, so scheidet sich zuerst das Eisen als Ueberzug auf der negativen Elektrode ab, während die lange in Lösung bleibt, als die Menge von Ammonium- er ist wie die des gebildeten Ammoniumcarbonats. Zur versetzt man die neutrale oder schwach saure Lösung der Ammoniumoxalat im Ueberschuss und fügt noch so viel niumoxalat hinzu, dass auf 0,1 Grm. Oxyde 2 bis 3 Grm. xalat kommen, und elektrolysirt die heisse Lösung. Man ut, den Strom so lange einwirken zu lassen, bis neben Eisen liche Thonerde gefällt ist, da dann leicht ein Theil der- fest auf das Eisen absetzt und nicht entfernt werden kann. n Falle ist man, wie bei der Trennung von Mangan ange- de, gezwungen, das Eisen nach vorherigem Abgiessen der ssigkeit in Oxalsäure zu lösen und die Elektrolyse zu wie- Um die Thonerde in der vom Eisen abgegossenen Flüssig- ndig auszufällen, versetzt man mit Ammoniak, kocht längere erfährt zur Bestimmung der Thonerde wie gewöhnlich. Ist des Aluminiums nicht grösser, wie die des Eisens, so giebt de ohne Weiteres scharfe Resultate. Im entgegengesetzten s man den Thonniederschlag, ohne den Strom zu unterbrechen, vsichtiges Hinzufügen von Oxalsäure lösen und neuerdings siren (vgl. Jahresber. 1880 S. 412).

ch bei der in gleicher Weise, wie bei Kobalt ausgeführten Be- ung von Eisen geht die Elektrolyse bei einer genügenden on Ammoniumoxalat ganz glatt, ohne jede Ausscheidung einer bindung von statten. Das Eisen scheidet sich als glänzende, e, sehr fest haftende Masse auf dem Platin ab. Das reducirte kann tagelang der Luft ausgesetzt werden, ohne dass eine Oxy- desselben wahrgenommen werden kann (vgl. S. 3).

Die Ausscheidung des Mangans aus der mit Salpetersäure ver- n Lösung als Peroxyd ist nur bei kleineren Mengen ganz voll- g, vorausgesetzt, dass der Gehalt an Salpetersäure gering ist und Auswaschen ohne Unterbrechung des Stromes geschieht. Führt das Mangan durch Hinzufügen eines Ueberschusses von Kalium- t in die lösliche Doppelverbindung über und elektrolysirt, so wird

die ganze Menge des Mangans an der positiven Elektrode ausgeschieden; bei Anwendung von Ammoniumoxalat ist die Fällung nicht quantitativ. Da das ausgeschiedene Superoxyd nicht fest an der Elektrode haftet, so ist man gezwungen, den Niederschag zu filtriren und durch Glühen in Mn_3O_4 überzuführen.

Die Bestimmung von Mangan (vgl. S. 279) neben Eisen von Beilstein und L. Jawein[1]) beruht darauf, dass Jod aus einer Lösung von Kaliummangancyanür schon in der Kälte alles Mangan fällt: $4 KCy.MnCy_2 + 14 J + 2 H_2O = MnO_2 + 4 HJ + 4 KJ + 6 CyJ$, während Eisen aus der analogen Verbindung nicht gefällt wird. Bei der Ausführung wird die beide Metalle enthaltende Lösung in überschüssige Lösung von Cyankalium eingetragen. Nach $^1/_2$ bis 1 Stunde ist der anfangs entstandene Niederschlag wieder verschwunden, bis auf eine geringe Trübung von $Fe_2(OH)_6$. Letzteres wird auf dem Filter gesammelt, in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst, weiter wie früher behandelt und mit der ersten Flüssigkeit vereinigt. In die vereinigte Lösung wird alsdann so lange festes Jod eingetragen, bis es die Lösung dunkel gefärbt hat. Der Ueberschuss an Jod wird endlich mit Kali entfernt. Der Manganniederschlag wird gesammelt, gewaschen, in Salzsäure gelöst, aus der heissen Lösung mit Schwefelammonium gefällt und als Sulfid gewogen. Resultate sehr genau. Unangenehm ist bei dieser Methode nur der grosse Verbrauch an Jod, das aber aus dem Filtrate mittels roher Salpetersäure fast ganz wieder gewonnen werden kann. Eine zweite Methode beruht auf der von den Verff. entdeckten Eigenschaft der Mangansalze, beim Erhitzen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali alles Mangan als MnO_2 fallen zu lassen. Die Lösung beider Metalle in Salpetersäure (spec. Gew. 1,39) wird bis zum Sieden erhitzt und allmählig Kaliumchlorat eingetragen, alsbald scheidet sich alles Mangan aus. Der noch eisenhaltige Niederschlag wird gesammelt, gewaschen, in Salzsäure gelöst, die Lösung verdampft, der Rückstand in Salpetersäure gelöst und wie früher mit $KClO_3$ behandelt. Der jetzt entstehende Niederschlag enthält nur noch Spuren von Eisen, die für die nachfolgende Titration des Mangans mit Jodlösung belanglos sind.

Wenn man nach C. G. Särnström[2]) eine saure Lösung von Manganchlorür mit Natriumbicarbonat neutralisirt, so erhält man eine Lösung, welche sauer ist, aber auf Lackmuspapier schwach alkalisch reagirt und Chamäleonlösung mit grösster Leichtigkeit entfärbt, während Uebermangansäure reducirt und Manganoxydul zu Superoxyd oxydirt wird, welches als Hydrat fällt. Die Reaction erfolgt nach der Formel: $3 MnCO_3 + 2 KMnO_4 + H_2O = 2 KHCO_3 + 5 MnO_2 + CO_2$, und man kann dieselbe benutzen, um den Mangangehalt durch Titriren zu bestimmen. Wie aus der Formel hervorgeht, sind 2 Aeq. Kaliumpermanganat erforderlich, um 3 Aeq. Manganoxydul zu

1) Z. rusk. chim. obsc. 13; Chem. Centralbl. 1881 p. 251.
2) Jern Kont. Annal. 1881; Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 425.

iren. Der Manganniederschlag ist weder in mit 0,5 Proc. Chlor-sserstoffsäure versetztem Wasser, noch in kochender Salpetersäure lich. Kommt Mangan, wie gewöhnlich, zusammen mit Eisen vor, so s man darauf halten, dass das Eisen in der Lösung als Oxyd vor-den, welches beim Zusatze des Natriumbicarbonates ausfällt und als derschlag in der Flüssigkeit bleiben soll, da der Manganniederschlag, beim Zusatze der Chamäleonlösung sofort entsteht, bei Anwesenheit Eisenniederschlages sich viel schneller und vollständiger absetzt als t. Dies scheint daher zu kommen, dass der Eisenabsatz den leichten nganniederschlag gleichsam umschliesst und mechanisch mit sich abzieht, wenn nicht sogar eine schwache chemische Verbindung schen diesen beiden Niederschlägen stattfindet, die darauf beruht, Mangansuperoxyd gegen Basen, z. B. gegen Kalkhydrat, sich wie e Säure verhält. Man soll es daher so einrichten, dass beim Titriren reichend viel Eisen, mindestens ebensoviel wie Mangan, vorhanden wozu man nach Erforderniss eine manganfreie Eisenchloridlösung wenden kann. Bei grossem Mangangehalt dauert es bisweilen etwas ge, bevor die Lösung fertig titrirt wird. Der Grund hiervon scheint in zu liegen, dass ein Theil Mangan zunächst als Oxydhydrat fällt, dann zu Superoxydhydrat oxydirt wird. Bei grösserem Mangan-alte ist es nützlich, die Lösung auf etwa 50° zu erwärmen, wodurch Entfärbung beschleunigt wird. Hat die Flüssigkeit, die man nach em Chamäleonzusatze wohl umrührt, eine merkliche Farbe erhalten, lche nach mehrfachem Umrühren nicht verschwindet, so ist alles ngan ausgefällt und die Farbe der Lösung bleibt dann mindestens Stunden nahezu unverändert.

Beispielsweise übergiesst man 1 Gramm gepulvertes Eisen mit Kubikcentim. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew. und kocht mit einem Uhrglase bedeckt, $^1/_2$ Stunde hindurch, damit der gebun-e Kohlenstoff in Gasform entfernt wird. Nachdem mindestens die lbe Menge Chlorwasserstoffsäure verkocht ist, setzt man wenigstens Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. hinzu, um das Eisen Oxyd zu verwandeln und von Kohlenstoff gebildete, möglicherweise rhandene organische Stoffe zu zerstören, die auf das Chamäleon ent-rbend wirken können. Dann kocht man fast zur Trockne ein, setzt Kubikcentim. Chlorwasserstoffsäure hinzu und kocht hierauf so lange, sich rothgelbe Dämpfe von Untersalpetersäure bemerkbar machen. d diese verschwunden, so probirt man einen an einem feinen Glas-b befindlichen Tropfen der Flüssigkeit mit einer frisch bereiteten sung von rothem Blutlaugensalze (0,2 Grm. in 100 Kubikcentim. sser), um zu bestimmen, ob noch Eisenoxydul vorhanden ist. Erst nn sich kein blauer oder grüner Schein, sondern eine reine gelbe rbe zeigt, ist man sicher, dass reducirende Stoffe in der Lösung nicht hr vorkommen. Findet sich noch eine Spur von Eisenoxydul in der sung, so ist noch 1 Kubikcentim. Salpetersäure hinzuzusetzen und t Kochen fortzufahren, so lange sich rothgelbe Dämpfe zeigen; will

die Lösung eintrocknen, so ist auch Chlorwasserstoffsäure hinzuzu
So fährt man fort, bis zwei Proben keine Eisenoxydulreaction me
geben, wenn man die Lösung mit Wasser verdünnt; eine Verdü
darf nicht eher erfolgen, bis die Oxydation beendigt ist, weil ma
bei die Lösung möglichst concentrirt halten muss. Kieselsäur
etwa vorhandener Graphit sind nicht abzufiltriren, will man sie
bestimmen oder liegt die Gefahr nicht vor, dass letzteren ein H
stoff begleitet oder dass sich eine ölartige, kleberige Verbindung a
Becherglaswänden abgesetzt hat. In letzterem Falle ist die Lös
ein anderes Becherglas einzufüllen und zu filtriren, wenn Graphi
handen ist. Nach dem Trockenabdampfen übergiesst man den
stand mit 5 Kubikcentim. Chlorwasserstoffsäure, kocht die Flüssi
um während des Eintrocknens etwa gebildetes Manganchlorid zu C
zu reduciren und verdünnt die Lösung mit Wasser auf etwa 100 K
centim. In dieselbe bringt man nun in kleinen Mengen und
fleissigem Umrühren soviel von einer gesättigten Natriumbicar
lösung, dass alles Eisen ausfällt; hat die Kohlensäureentwickelun
gehört, so verdünnt man die Lösung auf etwa 200 Kubikcentim. u
sie dann zum Titriren fertig.

Nickel- und Kobaltverbindungen.

Versetzt man die Lösung eines Kobaltsalzes mit einem U
schuss von neutralem oxalsaurem Kalium und unterwirft die
Lösung der Elektrolyse, so geht nach A. Classen und M. A. R
die rothe Färbung derselben sehr bald in Dunkelgrün über, v
Farbe in dem Maasse schwächer wird, als Kobalt metallisch a
negativen Elektrode ausgeschieden wird. Da das Kaliumoxalat
den Strom in Carbonat umgewandelt wird, so scheidet sich nac
nach neben dem metallischen Kobalt auch ein Niederschlag von K
carbonat aus; doch gelingt es durch vorsichtiges Hinzufügen von
säure oder verdünnter Schwefelsäure, diesen Niederschlag zu löse
durch fernere Einwirkung des Stromes bis zur erneuten alkal
Reaction der Flüssigkeit, die ganze Menge von Kobalt als Meta
zuscheiden. Die elektrolytische Abscheidung von Kobalt geht in
viel einfacher und rascher vor sich, wenn man das Kaliumoxalat
das Ammoniumsalz ersetzt. Die mit Ammoniumoxalat im Ueber
versetzte Flüssigkeit wird erhitzt und dann noch 3 bis 4 Grm.
Ammoniumoxalat in derselben gelöst. Die heisse Lösung, de
wirkung des Stromes ausgesetzt, liefert das Kobalt als fest haft
Ueberzug von grauer Farbe. Ist die Reduction beendet, so nimm
die positive Elektrode aus der Flüssigkeit heraus, giesst die Flüs
ab, spült sofort einige Male mit Wasser ab, entfernt die letzten
Wasser zunächst mit Alkohol, dann mit absolutem Aether und tr

1) Dingl. Journ. 242 p. 440.

n Luftbade bei 100°. — Bei der Bestimmung von Nickel verfährt an genau wie zur Bestimmung des Kobalts. Das Nickel fällt als raue Schicht aus, welche an der Elektrode fest anhaftet (vgl. Jahres-richt 1880 S. 411).

Zur Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt wird ch Th. Moore[1]) die neutrale Lösung mit schwefelsaurem Ammonium, nn mit überschüssiger Oxalsäure versetzt und das Eisenoxyd mit Am-oniak gefällt. — Um Nickel und Kobalt zu trennen soll man ch G. Delveaux[2]) die ammoniakalische Lösung mit übermangan-urem Kalium versetzen, um das Kobalt in die durch Kali nicht fäll-re Kobaltammoniakverbindung überzuführen, dann das Nickel mit ali fällen.

Bleiverbindungen.

Den bei Bleiröst- und Schmelzprocessen entstehenden Bleirauch, lugstaub oder fein gepulvertes Bleierz will G. J. Lewis[3]) in Phila-elphia (*D. R. P. Nr. 12,519) über eine Generatorflamme hinweg oder urch eine erhitzte Retorte leiten. Die gebildeten Stoffe werden durch nen Kühler geführt und in Zeugsäcken gesammelt, um angeblich ein hr reines, weisses Bleiweiss — wohl richtiger Bleisulfat — zu lden. — W. Thompson in London (Engl. P. 1880 Nr. 4056) stellt lei in Räumen auf, welche durch Dampfheizung auf 30 bis 50° erwärmt erden und in denen Behälter mit Essigsäure stehen, während gleich-itig Luft und Kohlensäure eingeleitet werden. — P. Rey in Romans, rankreich (Oesterr. P. vom 15. September 1880) schmilzt das Blei nd lässt es ins Wasser fallen, so dass sich eine schwammige Masse ildet. Zur Herstellung von Bleiweiss stellt man nun eine Anzahl ässer über einander, welche auf einem 5 Centim. über dem Fassboden efestigten Gitterwerk eine 30 Centim. dicke Schicht Schwammblei ent-alten. Der Boden selbst ist mit Löchern versehen, in denen Röhrchen ecken, welche der Luft freien Zutritt gestatten, aber keine Flüssigkeit blassen. Man lässt den Essig oder die mit Kohlensäure gefällte Lösung n essigsaurem Blei zur Bildung der basischen Verbindung von Fass u Fass über die Schwammbleischichten rieseln, bis der Zweck erreicht t. Für die Herstellung von Bleiweiss soll die Gesammthöhe der Blei-hicht etwa 2 Meter, für Bleizucker 1,2 Meter betragen.

Die volumetrische Bestimmung des Bleies bespricht A. P. Haswell[4]). Wird eine mässig verdünnte neutrale Lösung von Bleinitrat mit Kaliumpermanganatlösung und einigen Tropfen einer ehr verdünnten reinen Kalilauge versetzt und schwach erwärmt, so ndet unter Abscheidung eines dunkelbraunen Niederschlages vollstän-

1) Chemic. News 44 p. 76.
2) Compt. rend. 92 p. 723.
3) Vergl. Dingl. Journ. 241 p. *398.
4) Dingl. Journ. 241 p. 393.

dige Entfärbung des Permanganates statt; ganz dasselbe Verhalt zeigen die beiden Verbindungen in Gegenwart von verdünntem A moniak, kohlensaurem Natron und besonders rasch bei Gegenwart v aufgeschlämmtem Zinkoxyd. Bei Anwendung von Kali erfolgt d Zersetzung nach der Gleichung: $5Pb(NO_3)_2 + K_2Mn_2O_8 + 10KHO$ $5PbO_2,2MnO,K_2O + 10KNO_3 + 5H_2O$.

Es liegt hier offenbar eine jener von Fremy zuerst beschrieben Verbindungen des Bleihyperoxydes mit Basen vor, welche er als bl saure Salze bezeichnet. Bei Anwendung von Zinkoxyd statt K erfolgt die Fällung des Bleies nach folgender Gleichung: $5Pb(NO_3)_2$ $5ZnO + K_2Mn_2O_8 = 5PbO_2,2MnO,ZnO + 4Zn(NO_3)_2 + 2KN($

Werden von einer Bleinitratlösung, durch Lösen von 1 Gr chemisch reinem Blei in Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne, A lösen in destillirtem Wasser und Verdünnen zu 100 Kubikcentim. b reitet, 5 Kubikcentim. mit etwa 0,5 Kubikcentim. in Wasser auf schlämmtem Zinkoxyd versetzt und wird in der Kälte unter Umschütt die Permanganatlösung tropfenweise zufliessen gelassen, so entsteht s fort unter Entfärbung der Chamäleonlösung braune Fällung, die si rasch absetzt, und erst gegen Ende der Reaction ist die darüber stehen Lösung schwach rosafarbig; nun wird ein wenig erwärmt, wodurch s fort Entfärbung unter vollständiger Trennung des Niederschlages sta findet; man giebt jetzt abermals 1 bis 2 Tropfen Chamäleonlösung und erwärmt schliesslich zum Sieden; entfärbt sich die Lösung jet nicht mehr, so erhält man das Sieden ungefähr 1 Minute lang und beo achtet, ob keine Abnahme der Farbenstärke mehr eintritt; ist diesel bleibend, so war die Reaction beendet. Die über dem Niederschla stehende Flüssigkeit ist dabei schwach rosafarbig und behält auch die Farbe im bedeckten Gefässe ungefähr 24 Stunden, wonach dann alle dings vollständige Entfärbung eingetreten ist. Dieses Verhalten erklä sich durch die Gegenwart von Manganoxydul in der Verbindun welches, da es an Bleihyperoxyd gebunden ist, sich nur allmählich m dem kleinen Permanganatüberschusse zu Manganhyperoxyd umsetze kann. Die Titrirung hat viel Aehnlichkeit mit der des Manga nach Volhard, wovon sie sich aber dadurch unterscheidet, dass d Hauptreaction schon in der Kälte erfolgt und dass man von der Ne tralität der Lösung vollkommen unabhängig ist, da ja selbst sau Lösungen durch den stets erforderlichen Zinkoxydüberschuss ohneh neutralisirt werden. Ausserdem erfolgt die Reaction und die A scheidung des Niederschlages sehr rasch. Von den neben Blei i Lösung befindlichen Metallen sind ohne allen Einfluss auf die Titrirun des Bleies: die Alkalien, Alkalierden, Thonerde und Chromoxyd, Zin und Eisenoxydsalze. Ausgeschlossen sind: Mangan, Kobalt, Nick und Eisenoxydul. Zinn und Antimon kommen nicht in Betracht, d sie beim Lösen schon als Oxyde ausgeschieden werden. In der Lösun vorhandenes Wismuth wäre durch wiederholtes Eindampfen als basisc salpetersaures Salz auszuscheiden. Kupfer in grösseren Mengen wirl

urch seine Farbe störend. Zur Trennung des Bleies von demselben ird ersteres durch kohlensaures Ammon und Ammoniak gefällt und ach dem Abfiltriren in Salpetersäure zur Titrirung gelöst. Kleine lengen von Silber üben keinen nachtheiligen Einfluss auf die Titrirung s Bleies. Die Trennung des letzteren geschieht wie bei Kupfer. iese Methode, das Blei volumetrisch zu bestimmen, lässt sich in allen nen Fällen mit Vortheil anwenden, wo dasselbe als Nitrat in Lösung bracht werden kann.

Nach C. A. M. Balling[1]) setzt sich frisch gefälltes Schwefelblei mit ner Lösung von neutralem Silbernitrat in Schwefelsilber und salpeter-ures Blei um. Löst man dieses Schwefelsilber in Salpetersäure und trirt mit Rhodankalium, so kann man daraus die Menge des vorhanden ewesenen Bleies berechnen. Bleiglanz wird in obiger Weise zersetzt, enn essigsaures Natrium zugesetzt wird. Hierauf gründet sich das lgende Verfahren der direkten Bleibestimmung in Gale-iten auf nassem Wege. 0,25 Grm. des feinst geriebenen und etrockneten Erzes werden mit 25 Kubikcentim. Normal-Silbernitrat-ösung in einem Becherglase übergossen und zum Kochen erhitzt; nach ingetretenem Sieden werden 15 Kubikcentim. Natriumacetatlösung zu-gegeben und die Flüssigkeit eine Stunde lang unter öfterem Umrühren der Umschwenken in Siedetemperatur erhalten. Während der Digestion wird die verdampfende Flüssigkeit durch Nachtragen einer stets ent-sprechenden Menge essigsauren Natron zeitweilig ersetzt; je stärker die Lösung ist, desto leichter erfolgt die Zersetzung. Nach beendigter Digestion klärt sich die vom Feuer abgestellte Lösung sehr bald und der Bodensatz zeigt jetzt ein feinflockiges Ansehen; man verdünnt nun mit wenigstens dem gleichen bis doppelten Volum heissen Wassers, lässt absetzen, und kann nun in zweierlei Art verfahren: entweder man filtrirt durch ein Papierfilter, wäscht Glas und Filter mit kochendem Wasser gut nach und misst nach Erkalten im Filtrat den Ueberschuss des zu-gesetzten Silbers, wo sich aus der Differenz gegenüber der Gesammt-menge des angewendeten Silbers jene Menge ergiebt, welche zur Zer-setzung des Schwefelbleies gedient hat (Restanalyse); oder man filtrirt über Glaswolle, wäscht das Glas mit heissem Wasser mehrmals aus und giesst alle Waschwässer durch den Trichter, wäscht schiesslich auch diesen und den Niederschlag möglichst in die Spitze, und stülpt, wenn alles abgelaufen ist, den Trichter über dasselbe Becherglas, worin man digerirt hat, stösst mittels eines durch den Trichterhals geführten Glas-stabes das Glaswollfilter hinein, wäscht den Trichter mit heissem Wasser, etwa an den Rändern haften bleibende Theile mit heisser verdünnter Salpetersäure fort, löst hierauf bei Kochhitze in Salpetersäure, kocht aus, lässt erkalten, verdünnt und titrirt. In diesem Falle ist es nicht nöthig, die zur Untersuchung verwendete Silbermenge zu kennen. Da andere Schwefelerze ebenfalls von Silbernitrat angegriffen werden, so

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 17.

ist das Verfahren nur für von andern Sulfiden freien Bleiglanz zu ve wenden.

Das Blei verhält sich bei der elektrolytischen Bestim mung nach Classen (S. 360) in salpetersaurer Lösung wie Manga Ist die Menge des ausgeschiedenen Peroxydes so bedeutend, dass di selbe nicht mehr fest anhaftet und mechanisch auf die negative Elektro übergeführt wird, so gelingt es unter keinen Umständen, die Bestimmu ohne durch Lösen des Peroxydes entstehenden Verlust auszuführe Unterwirft man das oxalsaure Doppelsalz der Elektrolyse, so wird zw die ganze Menge des Bleies als Metall ausgeschieden; allein dassel oxydirt sich so ungemein rasch an der Luft, dass es nur selten gelin den Rückstand ohne Zersetzung zu trocknen, selbst wenn diese Operati in einem Strome von Leuchtgas ausgeführt wird. Von den vielen Ve suchen sind nur einige wenige vollkommen gelungen, so dass die ele trolytische Bestimmung dieses Metalles nicht empfohlen werden ka (vgl. Jahresber. 1880 S. 411).

Silber- und Platinverbindungen.

Eine Verfälschung von Höllenstein mit Alkali lässt sich nach F. Stolba[1]) leicht nachweisen, wenn man eine klei Probe desselben in wenig Wasser löst und nun mit Kieselfluorwass stoffsäure versetzt. Bei Gegenwart von Alkalien entsteht Trübung od Fällung, wird dem Gemisch Alkohol zugesetzt auch schon bei d geringsten Spuren.

Löslichkeit des Chlorsilbers. Nach Versuchen v J. P. Cooke[2]) löst 1 Liter siedendes Wasser etwa 3 Milligrm. Chl silber, welches sich beim Erkalten theilweise wieder in kleinen Würfe ausscheidet. Zusatz von Salzsäure vermindert diese Löslichkeit a etwa die Hälfte, Silbernitrat fällt das Chlorsilber völlig aus. Bei se genauen Analysen sollte man daher den Niederschlag von Chlorsilb erst mit einer schwachen Lösung von salpetersaurem Silber und da mit reinem Wasser auswaschen.

Zur Trennung des Silbers von Blei. Nach E. Donath versetzt man die Lösung beider Metalle mit 4 Kubikcentim. rein Glycerin, dann mit überschüssigem Ammoniak und 10 bis 15 Kub centim. concentrirter Kali- oder Natronlauge und kocht 3 bis 5 Minut lang. Das hierdurch völlig ausgeschiedene Silber wird nach dem A kühlen abfiltrirt, erst mit kochendem Wasser, dann mit Essigsäure, da wieder mit Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat wird das Blei du Schwefelwasserstoff gefällt. Diese Trennung des Silbers ist auch Gegenwart von Kupfer und Wismuth anwendbar.

1) Listy chem. 6 p. 4.
2) Americ. Journ. of Science 21 p. 220.
3) Monatsh. f. Chemie 1880 p. 789.

Zur Erkennung kleiner Mengen von Platin empfiehlt Field[1]) die Rosafärbung, welche entsteht, wenn Platinchloridlösung : Jodkalium versetzt wird.

Kupfer- und Quecksilberverbindungen.

Zur Trennung des Kupfers von Kadmium wird nach Vortmann[2]) die verdünnte schwefelsaure oder salzsaure Lösung beiden Metalle mit so viel unterschwefligsaurem Natron versetzt, s sie vollständig entfärbt ist und sodann zum Kochen erhitzt, wobei Kupfer als schweres schwarzes Kupfersulfür sich abscheidet. Wurde n zu grosser Ueberschuss des Fällungsmittels zugesetzt, so ist die r dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit nach 3 bis 5 Minuten erndem Kochen klar; sollte sie jedoch von ausgeschiedenem Schwefel r trübe erscheinen, so kocht man so lange, bis der letztere sich mit n Kupfersulfür zusammengeballt und die Flüssigkeit sich geklärt hat; ann filtrirt man ab, wäscht den Niederschlag gut aus, trocknet und ht ihn mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrom. Das Filtrat, lches nun alles Cadmium enthält, wird nach Zusatz von etwas lpetersäure auf dem Wasserbade auf einen kleinen Rest einge-mpft, der Rückstand mit Wasser verdünnt, filtrirt und aus dem ltrate das Cadmium auf übliche Weise durch Fällung als Carbonat stimmt.

Nach Balling lässt sich unter ganz gleichen Umständen wie das ei (S. 363) und Zink (S. 368) auch der Kupfergehalt einer Probe-bstanz ermitteln; ein Kubikcentim. der Rhodanammonlösung entspricht 00293 Grm. Kupfer. Die Umsetzung ist bei frisch gefälltem Schwefel-upfer ebenfalls vollständig, Ferrocyankalium lässt in der Lösung des uivalenten Schwefelsilbers keine Spur Kupfer mehr erkennen. Das upfer hat ein dem Zink nahe kommendes Atomgewicht (S. 379), man uss demnach auch hier verhältnissmässig mehr Silbersalz zur Um-etzung anwenden. Die volumetrische Bestimmung des Kupfers in einer Verbindung als Schwefelkupfer durch Silbernitrat ist einer viel llgemeineren Anwendung fähig, als die des Bleies, weil auf ana-ytischem Wege das Kupfer allein viel öfter als Sulfid erhalten wird, ls das Blei.

Zur Herstellung von Zinnober reibt Barff[3]) Quecksilber mit $^1/_6$ bis $^1/_5$ seines Gewichtes Schwefel zusammen, bis es ein gleichmässiges graues Pulver geworden ist, übergiesst in einer Porzellanschale mit Kalilauge (133 Theile KOH und 150 Theile Wasser) und digerirt bei 45°. Die Farbe des Sulfids geht nach und nach in glänzendes Roth über,

1) Chemic. News 43 p. 75.
2) Monatsh. f. Chemie 1880 p. 952.
3) Druggist circ. 24 p. 173.

steigt aber die Temperatur bis 50° und darüber, so färbt si
Masse braun.

Zur Prüfung von Zinnober wägt man nach Ba
(vgl. S. 363) von dem zu untersuchenden Probemehl so viel ab
ungefähr 0,1—0,2 Grm. Quecksilber darin enthalten sind, also
procentigen Erzen 5 Grm., bei ärmeren Erzen mehr, bei reicher
2 Grm., erwärmt mit Salzsäure und setzt tropfenweise Salpetersä
zur völligen Lösung des Zinnobers zu, oder man giebt einige Kö
Kaliumchlorat zu und kocht einige Zeit; man verdünnt die
hierauf mit Wasser und leitet ohne abzufiltriren Schwefelwassers
ein. Nach geschehener Ausfällung lässt man absetzen, filtrirt übe
wolle ab, wäscht auf dem Trichter mit kaltem Wasser und brin
Niederschlag sammt Glaswollfilter aus dem Trichter in eine Por
schale; derselbe enthält in Folge der stattgefundenen Reducti
Eisenoxydes immer Schwefel beigemengt, wovon er befreit werde
Man erreicht dies, wenn man den Niederschlag in der Schale en
mit Salzsäure erwärmt und wieder tropfenweise Salpetersäure
bis Lösung erfolgt ist und sich der Schwefel mit rein gelber Far
geschieden hat, und filtrirt dann durch ein Papierfilter, worauf m
warmem Wasser gut auswäscht; oder man erwärmt ihn einige Z
einer mässig starken Auflösung von schwefligsaurem Natron, lä
setzen, giesst die überstehende Flüssigkeit durch ein Glaswol
digerirt wieder mit schwefligsaurem Natron und filtrirt jetzt ab
der Reinigung von Schwefel nach der ersten Art hat man das Quec
im Filtrat, man muss demnach wieder Schwefelwasserstoffgas in d
dünnte Lösung einleiten und das Schwefelquecksilber abfiltriren;
zweiten Art, den Schwefel zu entfernen, hat man das gereinigte Sch
quecksilber mit dem zugehörigen Glaswollfilter in dem Trichte
welchen man mit kaltem Wasser gut auswäscht. Das in der eine
anderen Art erhaltene Schwefelquecksilber bringt man nun in ein B
glas, bewirkt die Umsetzung mit Silbernitrat, wozu $^1/_2$ Stunde Z
nügt, filtrirt das Schwefelsilber ab, wäscht heiss aus, bringt mit Sa
säure in Lösung, lässt erkalten und titrirt. Bei der Digesti
Schwefelquecksilbers mit der Silbernitratlösung ist ein Zusatz von
saurem Natron nothwendig, denn bei beginnendem Kochen färb
Flüssigkeit und Niederschlag in Folge einer Zersetzung des sich
den Hydrargyrinitrats bräunlich, doch wird Alles nach Zufüge
essigsaurem Natron sofort wieder rein schwarz. Bei der Bestim
des Quecksilbers kann eine Restanalyse nicht vorgenommen w
weil das Quecksilber mit Rhodansalz eine lösliche Verbindung
die Resultate also zu hoch ausfallen. Da mit dem Zinnober
Eisenkies nur höchst selten sehr geringe Mengen Kupfer vorkomm
hat man die Probenresultate schädigenden Einflüsse nicht zu befür
ein grösserer Kupfergehalt wäre allerdings zu bestimmen und d
Kupfer betreffende Correctur vorzunehmen. Eine Ausnahme m
hier die Quecksilber führenden Fahlerze (vgl. S. 104).

Zinkverbindungen.

Verwerthung von Galmeirückständen und Zink haltigen Abfällen. A. Gurlt in Bonn (D. R. P. Nr. 15,102) will bei der früher angegebenen Destillation von Chlorzink (Jahresber. 1880 S. 181) mit den zu destillirenden Massen neben den Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden auch dampfförmige oder flüssige Salzsäure zusammenbringen (vgl. S. 108).

Die Herstellung von Zinkvitriol aus Kiesschlichen bespricht F. Neubauer[1]). Von den bei dem k. ungarischen Bergwerke in Kapnikbánya gewonnenen Kiesschlichen werden jährlich etwa 6000 bis 7000 metr. Ctr. bei der dort bestehenden Extraktions-Anstalt eingelöst, um die Edelmetalle und das Kupfer aus denselben zu gewinnen. Die Kiesschliche enthalten neben 40 bis 80 Proc. Schwefelverbindungen und ausser den Edelmetallen bis 1 Proc. Kupfer, 2 bis 3 Proc. Blei und durchschnittlich 20 Proc. Zink. Der Gold-, Silber-, Kupfer- und Bleigehalt der Kiesschliche wird durch Rösten und Auslaugen zu Gute gegebracht, nicht aber das Zink, welches überdies bei dem Hüttenbetriebe von schädlichem Einflusse ist. Die aus der Gegenwart von Zink entstehenden Schwierigkeiten machen sich mehrfach fühlbar, so insbesondere bei der chlorirenden Röstung der Erze und der vorgerösteten Kiesschliche unter Zusatz von Kochsalz, bei welcher das in höherer Temperatur entweichende Zinkchlorid auch zur Verflüchtigung von Silber Anlass giebt; ferner bei dem Auslaugen mit Kochsalzlösung, bei welchem neben schwefelsaurem Zink auch Zinkchlorid aufgenommen wird. Diese Lauge wird nach Fällung des gelösten Silbers und Kupfers gesammelt und dadurch gereinigt, dass man die in derselben gelösten schwefelsauren Salze auskrystallisiren lässt. Da jedoch das Zinkchlorid schwieriger sich ausscheidet, als die anderen Salze, so ist leicht einzusehen, dass bei wiederholtem Gebrauche der Lauge ihr Gehalt an Zinkchlorid steigt und ihre Lösungsfähigkeit abnimmt. Schliesslich zeigt sich der schädliche Einfluss des Zinkes bei der Bildung und Verarbeitung des Niederschlages, insoferne als ein Theil desselben sich in der unterschwefligsauren Natronlauge löst, bei dessen durch Schwefelnatrium erfolgenden Ausfällung Fälllauge verbraucht und, in den Niederschlag gelangend, bei dessen weiterer Verarbeitung durch Abtreiben mit Blei die Kosten erhöht und auch Metallverluste veranlassen kann. Auf Grund diesbezüglicher Versuche empfiehlt nun der Verf. die Schliche zu rösten, auszulaugen, die Lösung abzudampfen und den so erhaltenen Zinkvitriol durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Zur Herstellung von Chlorzink will Mallet (Amerik. P. Nr. 236,051) Zinkvitriol und Kochsalzlösung abkühlen, so dass sich Sulfat ausscheidet. Er schlägt nun vor nur die oberen Schichten der Flüssigkeit zu kühlen und dadurch an Kälte zu sparen, — anscheinend

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1880 p. 521.

ohne zu bedenken, dass die kalten Flüssigkeitsschichten niedersinken und somit doch die ganze Masse gekühlt wird.

Uebermangansaures Zink. Das im Handel vorkommende übermangansaure Zink ist nur theilweise löslich und enthält zuweilen nur 62 Proc. der reinen Verbindung. Die käuflichen Lösungen haben sehr verschiedenen Gehalt an Salz, so dass es vor ihrer Anwendung als Arzneimittel erforderlich ist, eine Gehaltsbestimmung mit Eisensulfat oder Oxalsäure auszuführen. Zu raschen Bestimmungen empfiehlt sich die folgende Gehaltstabelle von J. Biel[1]) nach dem spec. Gewicht bei 15°:

Proc.	Sp. G.	Proc.	Sp. G.	Proc.	Sp. G.	Proc.	Sp. G.
1 =	1,010	10 =	1,101	19 =	1,200	28 =	1,307
2	1,019	11	1,111	20	1,211	29	1,319
3	1,029	12	1,122	21	1,223	30	1,332
4	1,039	13	1,133	22	1,234	31	1,344
5	1,049	14	1,144	23	1,246	32	1,357
6	1,059	15	1,155	24	1,258	33	1,370
7	1,069	16	1,166	25	1,270	34	1,383
8	1,080	17	1,177	26	1,282	35	1,395
9	1,090	18	1,188	27	1,294	36	1,408

Um Cadmium von Zink zu trennen taucht Kupfferschläger[2]) eine polirte Zinkplatte in die Lösung. Das ausgeschiedene Cadmium wird mit Wasser und Alkohol gewaschen, bei Luftabschluss getrocknet, dann gewogen.

Bei der elektrolytischen Bestimmung scheidet sich nach Classen und Reis (S. 360) das Zink aus der bekannten Doppelsalzlösung ebenso leicht und rasch wie die vorhin erwähnten Metalle aus; das reducirte Zink besitzt dunkelgraue Farbe und haftet ziemlich fest an der Elektrode an. Das ausgeschiedene Metall ist nur mit Mühe durch Erwärmen mit verdünnten Säuren in Lösung zu bringen; in der Regel entsteht hierbei ein dunkler Ueberzug, welcher sich nur entfernen lässt, wenn man die Schale glüht und den Rückstand nochmals mit Säure behandelt.

Unterwirft man das Cadmium-Ammoniumoxalat der Elektrolyse, so erhält man das Cadmium in Form eines grauen Ueberzuges, welcher zwar nicht sehr fest an der Elektrode haftet, jedoch genügend, um bei vorsichtigem Auswaschen sich nicht loszulösen.

Zinn lässt sich sehr gut elektrolytisch bestimmen; es scheidet sich sowohl aus chlorwasserstoffsaurer Lösung, als auch aus dem oxalsauren Ammoniumdoppelsalz als schöner, silbergrauer Beschlag auf Platin aus. Ersetzt man das Ammoniumoxalat durch das Kaliumsalz, so bietet die Elektrolyse Schwierigkeiten, da dann am entgegengesetzten Pole ein basisches Salz auftritt, welches sich nicht reducirt. Scheidet man das Zinn aus saurer Lösung ab, so darf beim Auswaschen der Strom nicht

1) Archiv der Pharm. 15 p. 142.
2) Bullet. de la Soc. chim. 35 p. 594.

nterbrochen werden — eine Vorsicht, welche bei Anwendung von mmoniumoxalat wegfällt. Beim Ablösen des Zinnes von der Platinhale zeigen sich ähnliche Erscheinungen wie beim Zink.

Antimon fällt aus chlorwasserstoffsaurer Lösung als Metall, aber icht fest haftend aus. Fügt man zu der Lösung des Trichlorids Kaliumxalat, so wird das Antimon leicht reducirt; allein das Metall haftet noch eniger an der Elektrode wie im ersten Falle. Einen fest haftenden eberzug erhält man auf Zusatz von Alkalitartrat, jedoch geht hierbei ie Ausscheidung zu langsam von statten. Sehr gut gelingt die Fällung es Antimons aus der Lösung seiner Sulfosalze. Man versetzt die lüssigkeit, welche freie Chlorwasserstoffsäure enthalten kann, mit chwefelwasserstoff, neutralisirt mit Ammoniak und fügt Schwefelmmonium im Ueberschuss hinzu; die Reduction wird durch Zusatz on etwas Ammoniumsulfat beschleunigt. Das Antimon scheidet sich ls schöner, hellgrauer Niederschlag auf der Elektrode ab, welcher ehr fest haftet, wenn kein zu starker Strom zur Reduction verendet wird.

Arsen lässt sich weder aus wässeriger, noch aus chlorwasserstoffaurer, noch aus der mit Ammoniumoxalat versetzten Lösung quantitativ bscheiden. Aus wässeriger wie aus oxalsaurer Lösung wird ein Theil u Metall reducirt, während in chlorwasserstoffsaurer Lösung bei genügender Dauer der Einwirkung des Stromes alles Arsen als Arsenasserstoff verflüchtigt wird.

Bei der Bestimmung von Wismuth gelingt es nicht, das Metall ls zusammenhängende Masse auf Platin abzuscheiden, ob dasselbe aus aurer, aus der oxalsauren Ammoniumdoppelsalz- oder aus einer mit Kaliumtartrat versetzten Lösung gefällt wird. Sorgt man für eine möglichst grosse Fläche und füllt die Platinschale bis zum Rand, so kann das Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether ohne Verlust geschehen. Lösen sich hierbei Metalltheilchen von der Schale ab, so müssen dieselben auf gewogenem Filter gesammelt und besonders bestimmt werden.

H. Reinhardt und R. Ihle[1]) empfehlen die elektrolytische Abscheidung des Zinkes aus der mit oxalsaurem Kalium versetzten Zinklösung ebenfalls. — Zur Scheidung des Cadmiums vom Zink durch Elektrolyse wird nach A. Yver[2]) die Lösung von essigsaurem oder schwefelsaurem Cadmium und Zink mit 2 bis 3 Grm. kohlensaurem Natrium und einigen Tropfen Essigsäure versetzt und alsdann nach dem Erwärmen in der von Riche für das Zink angegebenen Weise mittels zweier Daniell'scher Elemente elektrolysirt.

Nach Beilstein und Javein (vgl. S. 358) wird zur Bestimmung von Zink die salpetersaure oder schwefelsaure Zinklösung mit

1) Journ. für prakt. Chemie 24 p. 193.
2) Bullet. de la soc. chim. 34 p. 18.

Natron bis zur beginnenden Fällung zersetzt, sodann Cyankalium zugefügt, bis die Lösung klar wird. In diese werden die Platinelektroden von vier Bunsen'schen Elementen eingesenkt, bei zu starker Erwärmung die Zersetzungszelle in kaltes Wasser gestellt. Nach vollzogener Ausfällung wird die Elektrode herausgenommen, das Zink mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether abgewaschen, im Exsiccator getrocknet. Nachdem gewogen wurde, löst man das Zink in Salzsäure und Salpetersäure auf und bringt die gereinigte Elektrode nochmals in die Lösung der Zersetzungszelle, um sich der vollständigen Ausfällung zu vergewissern.

Zur Bestimmung von Cadmium wird die salpetersaure Lösung mit Kali neutralisirt, dann Cyankalium zugesetzt, bis sich der entstandene Niederschlag eben wieder gelöst hat. Die Concentration der Cadmiumlösung soll etwa 0,2 Grm. auf 75 Kubikcentim. Flüssigkeit betragen. Das die Lösung enthaltende Glas wird in ein Gefäss mit kaltem Wasser gebracht, die Elektroden eingesenkt und die Zersetzungszelle sorgfältig mit einer Glasplatte zugedeckt, da die Flüssigkeit während der Zersetzung stark schäumt. Verf. benutzten drei Bunsen'sche Elemente mit Zinkcylindern von 15 Centim. Höhe, die Kohle in Salpetersäure. Im Mittel wurden stündlich 80 bis 90 Milligrm. Cadmium abgeschieden. Zum Schlusse müssen das Deckglas, sowie Elektroden und Glaswände abgespült und der Strom noch einige Zeit unterhalten werden. Das an der Kathode abgelagerte Cadmium wird zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol abgewaschen und schliesslich über der heissen Luft einer Platinschale getrocknet.

Balling (vgl. S. 363) digerirt zur Bestimmung von Zink das Schwefelzink (welches man zweckmässig aus essigsaurer Lösung, der man salpetersaures Ammoniak zugesetzt hat, fällt und mit Wasser auswäscht), welches mit etwas desselben Ammonsalzes versetzt ist, mit einer entsprechenden Menge Silberlösung, filtrirt das Schwefelsilber ab und misst im Filtrat den Silberüberschuss. Das erkaltete Filtrat wird titrirt; durch Abzug des so gefundenen Silberüberschusses von der Gesammtmenge des zugesetzten Silbers erfährt man jenes Silbergewicht, das zur Zersetzung des Schwefelzinks gedient hat, welches Gewicht, mit 0,301 S multiplicirt, die Menge des gesuchten Zinkes giebt.

H. Fresenius[1]) zeigt, dass die Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelammonium nicht so gross ist, als Ditte angiebt. Das Schwefelcadmium ist allerdings in Schwefelammonium etwas löslich und seine Löslichkeit ist vielleicht auch etwas grösser, als man bisher anzunehmen pflegte. Immerhin ist sie so gering, dass sie für die Genauigkeit der gebräuchlichen Trennungsmethoden nicht störend ins Gewicht fällt, zumal da die zur Verwendung gelangenden Schwefelammoniummengen nie sehr bedeutend sind.

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. 236.

Wismuthverbindungen.

Zur Herstellung des basischen Wismuthnitrates ismuthum subnitricum) aus rohem Wismuth wird dieses nach De-amps[1]) mit Salpetersäure behandelt; Zinn bleibt als Zinnsäure zu-k. Die Lösung der übrigen Metalle wird mit überschüssigem Ammo-k versetzt, so dass Silber und Kupfer in Lösung bleiben. Der Nieder-lag wird mit verdünnter Kalilauge zum Kochen erhitzt, so dass sich i und Arsen lösen und das Wismuthhydrat durch Wasserverlust gelb d. Dasselbe wird ausgewaschen, mit der berechneten Menge ver-nter Salpetersäure übergossen, um ein basisches Wismuthnitrat mit Proc. Bi_2O_3 zu erhalten und schliesslich nur einmal mit wenig Wasser gewaschen. — Das basische Wismuthnitrat ist nach Schneider[2]) der Gefahr einer Verunreinigung durch Silber aus-etzt (S. 121). Nach den bisherigen Erfahrungen kann es wohl als gemacht angesehen werden, dass, wenn man aus der concentrirten l völlig geklärten Auflösung des Wismuths in Salpetersäure zunächst itrales Salz auskrystallisiren lässt und dasselbe vor der weiteren Ver-beitung mit verdünnter Salpetersäure gründlich abwäscht, das — wenn erhaupt — jedenfalls nur in geringer Menge vorhandene Silber in die utterlauge übergeht. Dies würde aller Wahrscheinlichkeit nach selbst nn der Fall sein, wenn die zum Auflösen des Wismuths benutzte Sal-tersäure Spuren von Salzsäure enthält und wenn in Folge dessen kleine engen von Chlorsilber entstanden sein sollten, da die concentrirte itratlösung kleine Mengen von Chlorsilber aufzulösen vermag. Wird er die concentrirte geklärte Wismuthlösung direkt zur Fällung des sischen Salzes verwendet, wie es unter anderen Wittstein vorge-hrieben hat und wie es in England und Frankreich allgemein zu ge-chehen pflegt, so scheidet sich das Chlorsilber mit zunehmender Ver-nnung der Flüssigkeit mehr und mehr aus, um sich dem Niederschlage s basischen Wismuthsalzes beizumengen. Von 12 solchen aus ver-chiedenen Berliner Apotheken bezogenen Sorten Magisterium bismuthi igten dem entsprechend drei Proben einen deutlich nachweisbaren ehalt an Silber. Es lag darnach die Vermuthung nahe, das von Otto m Wismuthoxyde beobachtete Verhalten, sich am Lichte dunkel zu rben, könne möglicherweise durch einen aus dem basischen Wismuth-itrat herrührenden Silbergehalt desselben bedingt gewesen sein. Ver-uche bestätigten, dass dem reinen, namentlich dem von Silber völlig eiem Wismuthoxyde die Eigenschaft der Lichtempfindlichkeit nicht ukommt.

Nach Vorschrift der „Pharm. German.“ soll das basische Wis-muthnitrat durch Eingiessen von mit kaltem Wasser angeriebenem, neutralem Wismuthnitrat in die 21fache Menge kochenden Wassers dar-

1) Répert. de Pharm. 8 p. 193.
2) Journ. für prakt. Chemie 23 p. 75.

gestellt werden. Die Höhe der Temperatur der letzteren ist von unwesentlichem Einfluss sowohl auf die chemische Zusammenset wie auch auf die physikalischen Eigenschaften des Präparates. H. Thoms[1]) bildet Wismuthsubnitrat, aus Wasser von 15° ge durch das Mikroskop betrachtet, krystallinische Massentheilchen, Grösse oft das 10- bis 15fache von den aus Wasser von etwa 60 fällten Kryställchen beträgt. Wendet man zur Fällung kochend h Wasser an, wie es „Pharm. German." vorschreibt, so erhält man kleinere und zwar romboëdrische Täfelchen, deren chemische Zusam setzung um vieles von derjenigen des bis 15° erhaltenen Präparate weicht. Letzteres enthält stets mehr oder weniger neutrales Wis nitrat eingeschlossen, die Ausbeute kalt gefällten Subnitrats muss eine grössere sein als diejenige aus kochendem Wasser. Zur U suchung des Wismuthniederschlages empfiehlt Verf. denselben zu gl Nach der deutschen Pharmacopöe hergestelltes Bismuthum subnitr giebt 80 Proc. Bi_2O_3 entsprechend der Formel $Bi(NO_3)_3.2Bi(OH)_3$

Zur Bestimmung der Salpetersäure im bas. Wism nitrat (Magist. bismuthi) kocht E. Baudrimont[2]) 1 Grm. dess mit Natronlauge von bekanntem Gehalt, filtrirt von dem gelben muthoxyd ab und bestimmt die Menge des nicht an Salpetersäur bundenen Natrons durch Titration mit Schwefelsäure (vgl. S. 369)

Zur Herstellung von phosphorsaurem Wism welches Tedenat[3]) statt des basischen Wismuthnitrates als A mittel empfiehlt, wird eine saure Lösung von salpetersaurem Wis siedend mit einer Lösung von phosphorsaurem Natrium gefällt, der w körnige Niederschlag ausgewaschen und getrocknet.

Arsen- und Antimonverbindungen.

Während Selmi die Schädlichkeit arsenhaltiger peten in der Entwicklung von Gasen sieht, konnte J. Gigli bei Versuchen mit Schimmelpilzen auf arsenhaltigem Brod nur e die Bildung von Arsenwasserstoff nachweisen. Er glaubt daher, arsenhaltige Farben auf Tapeten nur durch Verstäuben schä werden.

Bei seinen Versuchen über die Wirkung des Arsens auf thierischen Organismus fand G. Dogiel[5]), dass Arsenig Eiweisslösungen nicht in der Kälte fällt, auch ohne Einwirkung auf ist. Arsensäure löst die Blutkörperchen und zersetzt das Hämogl fällt aber Eiweisslösung nicht; doch entsteht beim Kochen eine ga

1) Deutsche Apothekerzeit. 1881 p. 247.
2) Journ. Pharm. Chim. 2 p. 368.
3) Journ. Pharm. Chim. 3 p. 421.
4) Gazz. chim. 1881 p. 249.
5) Pflüger's Archiv 24 p. 328.

artige Masse, welche im Wasser und Alkohol besonders beim Erwärmen löslich ist, wahrscheinlich ein Acidalbumin der Arsensäure. Dogiel ist geneigter, die giftige Wirkung des Arseniks durch die Bildung von Eiweissverbindungen zu erklären, als sich den Binz'schen Anschauungen (Jahresb. 1880 S. 406) anzuschliessen, dessen Versuch über das Ineinanderübergehen der verschiedenen Oxydationsstufen des Arsens er theils mit negativem, theils mit zweifelhaftem Erfolge wiederholt hat. — S. W. Johnson und R. H. Chittenden[1]) fanden in den einzelnen Theilen der Leiche einer mit Arsenigsäure vergifteten Frau an metallischem Arsen in Magen und Milz 0,0104 Proc., Nieren 0,00825, in der Leber 0,00811, in Lunge und Herz 0,00329 Proc., in der Blase merkbare Spuren, dagegen im Gehirn nur unwägbare Spuren. — Besonders umfassende Versuche über die Vertheilung des Arsens im thierischen Organismus hat E. Ludwig[2]) ausgeführt. Bei Versuchen mit Hunden fand derselbe in der Leber die grössten Arsenmengen. Die Leiche eines mit Arsenigsäure vergifteten Mannes enthielt in je 100 Th. Leber 0,00338 Th. Arsen, Gehirn 0,00004 Th., Niere 0,00515 und in 100 Th. Muskeln 0,00012 Th. Arsen. In einer anderen Leiche enthielt die Leber 0,0033 Proc. und das Gehirn 0,000026 Proc. Arsen.

Zur Zerstörung der organischen Stoffe bei der Untersuchung auf Mineralgifte mischt A. G. Pouchet[3]) die zu untersuchenden Stoffe mit gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und 25 Proc. saurem schwefelsaurem Kalium. Lässt die erste heftige Einwirkung nach, so erwärmt man gelinde. Soll ausser Arsen und Antimon auf andere Metalle geprüft werden, so fügt man concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt bis zur völligen Oxydation der Kohle. Die auf die eine oder andere Art erhaltene Lösung wird mit Wasser verdünnt und der Elektrolyse unterworfen (vgl. S. 369).

Nach F. Selmi[4]) wird das für Untersuchungen auf Arsenik bestimmte Zink in einem Tiegel geschmolzen und nun mehrmals ein Stück Salmiak bis auf den Boden des Tiegels geführt, wodurch das vorhandene Arsen als Trichlorid verflüchtigt wird. Die Zerstörung der organischen Substanz erreicht er immer noch am besten dadurch, dass er sie in einer Retorte mit Schwefelsäure zum Brei anrührt, durch diesen bei einer Temperatur von 130° einen Strom von Salzsäuregas leitet, welcher zunächst in eine auf 130° erwärmte Vorlage, darauf in Wasser eintritt, an welches er alles in dem Untersuchungsobjekt enthaltene Arsen als Chlorarsen überführt. Nach der Verdünnung der so erhaltenen arsenhaltigen Salzsäure kann das vorhandene Arsen sogleich als reines Schwefelarsen gefällt werden. Diese Methode bewährt sich besonders

1) Americ. chem. Journ. 2 p. 332.
2) Medicin. Jahrb. 1880; Dingl. Journ. 241 p. 224.
3) Compt. rend. 92 p. 252.
4) Pharm. Centralh. 1881 p. 29.

bei frischen Leichentheilen, während sie bei solchen, welche der Verwesung bereits unterlagen, minder empfehlenswerth ist, weil sich in diesem Falle viel störende schweflige Säure entwickelt. Den Apparat von Marsh hat er dahin verbessert, dass er das horizontale Rohr von böhmischem Glase an zwei 25 Centim. von einander entfernten Stellen auszieht, die dazwischen liegende Rohrstrecke mit Schaumgold umgiebt und mit einer geeigneten Lampe der ganzen Länge nach erhitzt, während die dem Entwicklungsgefäss abgekehrte Einschnürung mit Wasser gekühlt wird. Auf diese Weise vermag er noch 0,0025 Grm. Arsen als deutlichen Arsenring nachzuweisen.

Zur Untersuchung von Zeugen, Tapeten u. dgl. auf Arsen wird nach E. Lyttkens[1]) eine Fläche von 150 Quadratcentim. der Stoffprobe durch verdünnte Schwefelsäure und Kaliumchlorat oxydirt, zu der Lösung etwas Natriumsulfit gesetzt, um möglicher Weise vorhandene Arsensäure zu Arsenigsäure zu reduciren, wonach sie filtrirt wird. In das Filtrat wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, nach 12 Stunden filtrirt und die Fällung auf dem Filter mit warmer Lösung von Ammoniumcarbonat behandelt, wobei Schwefelarsen und eine kleine Menge organischer Stoffe gelöst und in eine Porcellanschale aufgesammelt werden. Die erhaltene Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, von neuem mit Schwefelsäure und Kaliumchlorat oxydirt, wonach die Flüssigkeit so lange verdampft wird, bis alles Chlor verflüchtigt und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Die so erhaltene Lösung wird schliesslich in den Marsh'schen Apparat gebracht und das Reductionsrohr ungefähr 20 Minuten glühend erhalten. Da auf diese Weise alles in der Probe befindliche Arsenik in 2 bis 3 Kubikcentim. Schwefelsäure concentrirt erhalten wird, so braucht der Marsh-sche Apparat nicht grösser als 30 Kubikcentim. zu sein. Das Wasserstoffgas trocknet man in einem Kugelrohr mit Schwefelsäure. Auf diese Weise sind von den in $2^1/_2$ Jahren untersuchten 1704 Stoffproben 23,3 Proc. arsenhaltig befunden worden. Vor allem haben sich gedruckte Zeuge von allen Farben arsenhaltig erwiesen. Von gefärbten Zeugen sind am meisten die braunen und rothen und von Tapeten die gelbbraunen und grauen als arsenhaltig nachgewiesen worden. Das Schwedische „Giftgesetz“ schreibt vor, dass eine Waare als arsenhaltig angesehen werden soll, wenn aus einer Probe von 440 Quadratcentim. Grösse von gedruckten Zeugen, Tapeten und Rouleaux, ferner aus einer Probe von 220 Quadratcentim. Grösse von gefärbten Zeugen ein schwarzer oder schwarzbrauner, theilweise unsichtbarer Arsenspiegel in einem Rohre von 1,5 bis 2 Milligrm. innerem Durchmesser dargestellt werden kann. Auf Grund dieses Gesetzes, welches nicht früher, als am 1. Juli 1880 in Kraft trat, hat Lyttkens seitdem statt obiger 150 Quadratcentim. die vorgeschriebene Menge von 440 bezieh. 220 Quadratcentim. angewendet. Diese grössere Strenge hat sich bereits in dem Resultate

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 26 p. 305.

...hungen gezeigt, indem von 151 nach ...n 34,4 Proc. als arsenhaltig zu

...führung und die Em- ...de zur Nach- ...Werken (namentlich ...tig wiedergegeben ist. ...resb. 1880 S. 407) die ...ens, — E. S. Dana[3]) ...sens.

...re verwendet Ch. Brame[4]) ...bei Rothglühhitze kein Wasser ...er leicht mit Schwefelarsen — ...llischen Arsenspiegel. Zur Unter- ...timon leitet Brame Chlorgas dar- ...aus der Luft entsteht aus dem Chlor- ...mit Silbernitrat erkannt wird. — Zur ...us als Magnesiumpyroarseniat ...ten getrockneten Niederschlag möglichst voll- ...t das Filter mit einer Lösung von Ammonium- ...brennt es in einem Porzellantiegel. Nach dem ...bringt man das Ammonium-Magnesiumarseniat ...ropfen Salpetersäure hinzu, so dass der ganze Nie- ...ht ist, und bringt den Tiegel entweder in ein Luftbad ...100°, oder erhitzt denselben sehr vorsichtig über einer ...e, so dass ein Spritzen nicht stattfinden kann. Sobald ...ämpfe mehr entweichen, glüht man den Tiegel bei auf- ...el 10 Minuten lang ziemlich heftig und wiegt nach dem

...Herstellung von Liquor stibii chlorati soll man ...Reichardt[6]) 1 Th. gepulvertes Schwefelantimon mit ...oher Salzsäure allmälig zum Sieden erhitzen. Wenn die Ent- ...ung von Schwefelwasserstoff aufhört, wird filtrirt und das Filtrat ...der sechsfachen Menge Wasser verdünnt. Nach dem Absetzen des ...llten basischen Chlorantimons wird die überstehende Flüssigkeit ent- ...d der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, 2 bis 3 Mal mit ...ser nachgewaschen und bei 20 bis 30° getrocknet. 1 Th. des Niederschlages wird mit 3,5 Th. reiner Salzsäure übergossen, unter ...terem Umrühren 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt, ...dann filtrirt.

---

1) Zeitschrift für analyt. Chemie 1881 p. 522.
2) Liebig's Annal. 208 p. 182.
3) Engineer. Mining Journ. 31 p. 176.
4) Compt. rend. 92 p. 188.
5) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. 89.
6) Archiv d. Pharm. 219 p. 347.

Sonstige Metallverbindungen.

Zur Bestimmung des Bleies im Zinn kocht Roux[1]) 2,5 Grm. der zu untersuchenden Legierung mit 15 Kubikcentim· Salpetersäure, setzt 40 Kubikcentim. einer gesättigten Lösung von essigsaurem Natrium hinzu, füllt mit Wasser zu 250 Kubikcentim. auf und lässt absetzen. Von der Lösung versetzt man 100 Kubikcentim. mit dichromsaurem Kalium im Ueberschuss und titrirt im Filtrat die Chromsäure mit Eisenammoniumsulfat zurück.

Zur Herstellung der Alkaliuranate wurden von Cl. Zimmermann[2]) 10 Grm. Uranylnitrat durch wiederholtes Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure in Uranylchlorid übergeführt, hierauf mit 4 Grm. Chlorkalium und 16 Grm. Salmiak gemengt und die erhaltene Lösung zur Trockene abgedampft. Nach dem Verflüchtigen des Salmiaks durch Erhitzen wurde die zurückbleibende Masse zuerst gelinde im Porzellantiegel, dann in einem Platingefässe über der Gebläseflamme so stark geglüht, dass das Salzgemenge unter lebhaftem Verdampfen von Kaliumchlorid schmolz. Die Schmelze war nach dem Erkalten dunkelbraun gefärbt und setzte beim Behandeln mit Wasser ein schweres, prächtig glänzendes Pulver ab, welches den Analysen nach ein Zwischenprodukt zwischen den ursprünglichen Salzen und den sich später bildenden krystallisirten Uranaten war. Durch weiteres Erhitzen wurde die Masse orangegelb und liess nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser das Kaliumuranat $K_2U_2O_7$ als orangegelbes glänzendes Pulver zurück. In entsprechender Weise wurde das Natriumuranat $Na_2U_2O_7$ und das Lithiumuranat Li_2UO_4, letzteres somit als normales Salz, als in Wasser unlösliche Verbindungen erhalten.

Trennung des Wolframs von Antimon und Arsen. Um in einem wesentlich aus Eisen, Wolfram, Arsen und Antimon bestehenden Hüttenprodukte die einzelnen Bestandtheile zu bestimmen, wurde die fein gepulverte Masse von A. Cobenzl[3]) mit concentrirter Salpetersäure übergossen und unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure 5 bis 6 Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung sammt der ausgeschiedenen gelben Wolframsäure wurde nun auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der staubig trockne Rückstand mit ganz verdünnter Salpetersäure wieder aufgenommen und nochmals zur Trockne gebracht. Diese Operation wiederholte er 3 mal und nahm erst dann den Rückstand mit sehr verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Weinsäure auf, erwärmte die Lösung auf dem Wasserbade bis 100°, filtrirte, wusch hierauf die zurückgebliebene Wolframsäure unter Decantation mehrmals mit angesäuertem siedendem Wasser und brachte dieselbe dann zuletzt auf das Filter. Das gesammte Wolfram bleibt dann

1) Bullet. de la soc. chim. 35 p. 596.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 440.
3) Monatshefte für Chemie 1881 p. 259.

auf dem Filter und wird von der etwa vorhandenen Kieselsäure durch Behandeln mit verdünntem Ammoniak getrennt, während Arsen, Antimon und Eisen sich in der Lösung befinden.

Zur Herstellung von citronensaurem Cerammonium zu medicinischen Zwecken glüht J. B. Mackay in London (Engl. P. 1880 Nr. 1275) oxalsaures Cer, löst das Oxyd in Salpetersäure, fällt das Hydrat und löst in einer Lösung von citronensaurem Ammonium auf. — A. Cossa[1]) hat Cer, Lanthan und Didym in der Asche der Gerste, Buche, des Tabaks und Weinstocks, sowie im menschlichen Urin nachgewiesen.

Tabelle über die Concentration krystallisirender Salzlösungen. Nach E. Finot und A. Bertrand[2]) muss eine heisse Salzlösung die in folgender Tabelle angegebenen Grade nach Baumé zeigen, wenn sie schöne Krystalle absetzen soll:

Essigsaures Ammon	14° B.	Kohlensaures Natrium	28° B.
„ Kupfer	5	Chlorsaures Baryum	40
„ Mangan	26	„ Kalium	22
„ Nickel	30	„ Natrium	43
„ Blei	42	„ Strontium	65
„ Natron	22	Chlorammonium	12
„ Zink	20	Chlorbaryum	35
Borsäure	6	Chlorcalcium	40
Oxalsäure	12	Chlorkobalt	41
Weinsäure	35	Chlorkupfer	45
Ammoniakalaun	20	Zinnchlorür	75
Kalialaun	20	Chlormagnesium	35
Arsensaures Ammon	50	Manganchlorür	47
„ Kalium	36	Nickelchlorür	50
„ Natrium	36	Chlorkalium	25
Salpetersaures Ammon	29	Chlorstrontium	34
„ Baryum	18	Ammoniumzinkchlorid	43
„ Wismuth	70	Ammoniumdichromat	28
„ Calcium	55	Kaliumchromat	38
„ Kobalt	50	Natriumchromat	45
„ Kupfer	55	Citronensaures Kalium	36
„ Magnesium	45	„ Natrium	36
„ Blei	50	Cyanquecksilber	20
„ Kalium	28	Ferrocyankalium	38
„ Natrium	40	Aethylschwefels. Baryum	43
„ Strontium	40	„ Natrium	37
„ Zink	55	„ Calcium	36
Baryumhydrat	12	Ameisensaures Baryum	32
Benzoësaures Ammon	5	„ Natrium im Sommer	30
„ Calcium	2	„ Natrium im Winter	25
Borax	24	Unterschwefelsaures Baryum	24
Bromammonium	30	„ Natrium	24
Bromcadmium	65	Unterschwefligs. Ammon	37
Bromkalium	40	„ Calcium	41
Bromnatrium	55	„ Magnesium	40
Bromstrontium	50	„ Natrium	40

1) Gazz. chim. 10 p. 465.
2) Journ. Pharm. Chim. 3 p. 259.

Jodsaures Kalium . . .	17° B.
Milchsaures Calcium . .	8
„ Magnesium .	6
„ Mangan . .	8
Mannit	8
Oxalsaures Ammon . . .	5
„ Eisenoxydammon	30
„ Kalium . . .	30
Uebermangansaures Kalium	25
Phosphorsaures Ammon .	35
„ Natrium .	20
„ Ammonnatrium	17
Pyrophosphorsaures Natrium	18
Schwefelsaures Aluminium	25
„ Ammon .	28
„ Kobalt .	40
„ Kupfer .	30
„ Ammonium-kupferoxyd	35
„ Eisen . .	31

Schwefelsaures Eisenoxydı ammon	
„ Magnesia	
„ Mangan	
„ Nickel	
„ Nickeloxy dulammon	
„ Kalium	
Zweif. schwefels. Kalium	
Schwefelsaures Natrium	
„ Zink .	
Schwefligsaures Natrium	
Rhodanammonium . .	
Rhodankalium . . .	
Weinsaures Ammon .	
„ Eisen . .	
„ Kalium .	
„ Natronkalium	
Wolframsaures Natrium	

Sonstige Elemente und Verbindungen.

Graphit aus Kaisersberg in Steiermark enthiel L. Schneider (vgl. S. 73):

Kohlenstoff	77,95
Kieselsäure	13,04
Thonerde	6,12
Eisenoxyd	0,44
Kalk	0,08
Magnesia	0,07
Kali	0,43
Natron	0,15
Schwefel	Spuren
Phosphorsäure	0,012
Wasser	1,95
	100,242

Nach den Analysen von A. Belohoubek [1]) hatten versc Sorten von böhmischem Graphit folgende Zusammens (siehe Tabelle S. 379).

Graphit bei Passau [2]). Der Handel mit dem in den (gruben zu Pfaffenreuth, Leitzesberg, Germannsdorf und einigen Orten gewonnenen Graphit war in den Jahren 1879 und 18 lebhaft. Der zur Förderung gebrachte Graphit verschiedener (dürfte jährlich etwa 50,000 Zollcentner betragen. Derselbe zum grösseren Theil natürlich in den Handel, zum kleineren Th er in den Schmelztiegelfabriken Obernzells (auch Hafnerzell g zu Oefen und Schmelztiegeln verarbeitet; die schlechtesten Sor Graphit finden Verwendung als Ofenschwärze.

1) Listy Chem. 5 p. 3.
2) Berichte der Handelsk. f. Niederbayern 1880.

Graphitsorte	Kohlenstoff	Asche	Andere Bestandtheile und Verlust
Mugrau (natürlicher Graphit) .	33,308	65,985	0,707
Schüttenhofen " " .	8,868	89,722	1,410
Schwarzbach, hart " .	51,629	47,255	1,116
" weich " .	66,021	32,904	1,075
" Prima-Naturwaare .	87,597	11,315	1,088
Raffinirter Graphit Mugrau I .	96,125	2,605	1,270
" " " II .	84,388	15,192	0,420
" " " III .	66,150	33,717	0,133
" " " IV .	60,927	38,493	0,580
" " " V .	59,212	40,612	0,176
" " " VI .	59,089	40,473	0,438
" " " VII .	48,395	50,930	0,775
" " Schwarzbach I .	64,181	35,002	0,817
" " " II .	56,547	42,941	0,512

Zur Herstellung von krystallisirtem Kohlenstoff will J. Mactear (Engl. P. 1880 Nr. 45) Kohlensäure oder Oxalsäure mit Eisenpulver in Stahlgefässen 70 Stunden lang erhitzen. — C. v. Buch in Oxford (Engl. P. 1880 Nr. 804 u. 830) will zu gleichem Zweck Kohlensäure und Kohlenpulver erhitzen oder Schwefelkohlenstoff durch ununterbrochene dunkle elektrische Entladungen zerlegen (vgl. Jahresbericht 1880 S. 350).

F. W. Clarke[1]) giebt folgende Zusammenstellung der Resultate einer Neuberechnung der Atomgewichte bezogen auf H = 1 und auf O = 16.

	H = 1	O = 16		H = 1	O = 16
H . .	1,0000	1,0023	Cd . .	111,770	112,027
Fl . .	18,984	19,027	Hg . .	199,712	200,171
Cl . .	35,370	35,451	Ca . .	39,990	40,082
Br . .	79,768	79,951	Sr . .	87,374	87,575
J . .	126,557	126,848	Ba . .	136,763	137,007
Li . .	7,0073	7,0235	Pb . .	206,471	206,946
Be . .	9,085	9,106	O . .	15,9633	16,0000
Mg . .	23,959	24,014	S . .	31,984	32,074
Zn . .	64,905	65,054	Se . .	78,797	78,978
Na . .	22,998	23,051	Te . .	127,960	128,254
K . .	39,019	39,109	Cr . .	52,009	52,129
Rb . .	85,251	85,529	Mo . .	95,527	95,747
Cs . .	132,583	132,918	W . .	183,610	184,032
Ag . .	107,675	107,023	U . .	238,482	239,030
Tl . .	203,715	204,183	Mn . .	53,906	54,029
P . .	30,958	31,029	Fe . .	55,913	56,042
V . .	51,256	51,373	Ni . .	57,928	58,062
As . .	74,918	75,090	Co . .	58,887	59,023

1) Phil. Mag. 12 p. 101.

	H = 1	O = 16		H = 1	O = 16
Cu . .	63,173	63,318	La . .	138,526	138,844
Bo . .	10,941	10,966	Di . .	144,573	144,906
Al . .	27,009 [1]	27,075	C . .	11,9736	12,0011
Ga . .	68,854	68,963	Si . .	28,195	28,260
Jn . .	113,398	113,659	Ti . .	49,846	49,961
N . .	14,021	14,029	Zr . .	89,367	89,573
Sb . .	119,955	120,231	Sn . .	117,698	117,968
Bi . .	207,523	208,001	Th . .	233,414	233,951
Cb oder Nb	94	94	Pt . .	194,415	194,867
Ta . .	182,144	182,562	Jr . .	192,651	193,094
Sc . .	43,980	44,081	Os . .	198,494	198,951
Y . .	89,816	90,023	Pd . .	105,737	105,981
E . .	165,491	166,273	Rh . .	104,055	104,285
Yb . .	172,761	173,158	Ru . .	104,217	104,457
Ce . .	140,424	140,747	Au . .	196,155	196,606

1) Nach Mallet = 27,019; Americ. Chem. Journ. 3 p. 77.

III. Gruppe.

emische Fabrikindustrie, organisch.

Alkohole.

ı bei der Destillation von Zinkerzen, Schwefel haltigen Minera-
rbonaten, Kohle, Torf, Holz u. dgl. zur Herstellung von Zink,
l, Kohlensäure, Gas, Holzessig, Theer, Paraffin, Koks u. dgl.
ununterbrochenen Betrieb zu ermöglichen, hat F. Lürmann in
ck (*D. R. P. Nr. 12,432) einen Destillationsapparat
chanischer Beschickung und getrennten Destil-
s- und Entleerungsräumen hergestellt. Die zu destil-
Stoffe werden
ler Beschicksvor-
B (Fig. 58 bis
nählich in den
ionsräumen *A*
oben, welche von
ch die Kanäle *e*
n Heizgasen ent-
d erhitzt werden.
stellung der erfor-
Wärme können
rmigen, flüssigen
ten Destillations-
verwendet wer-
achdem man die
der anderen ge-
will. Die flüchtigen Destillationsprodukte, als Leucht- oder
, Holzessig, Ammoniak, Theer, Paraffin, Schwefel, Zink u. dgl.,
us der Retorte *A* in den Raum *E*, um bei *a* zu den entsprechen-
densationsvorrichtungen zu entweichen; die festen Rückstände
durch die Thür *F* entfernt. Zu diesem Zweck sperrt man das
so weit ab, dass in dem Raume *E* ein Gasdruck entsteht, so dass

Fig. 58.



man die Thür F öffnen kann, ohne dass Luft von aussen eintritt, oder die Destillation unterbrochen zu werden braucht.

Bei dem Koksofen (Fig. 61 bis 63) ist der gemauerte Destillationsraum A von einem Gitterwerk aus feuerfesten Steinen umgeben, welches in den durch dasselbe gebildeten Zügen die Leitung der Gase und Verbrennungsluft vermittelt. Die mittels Wagen in die Trichter N geschafften Kohlen werden durch einen Kolben- oder Schraubenbeschickungsapparat B, durch Hand- oder Maschinenkraft in regelmässigen Zwischenräumen oder ununterbrochen eingeführt. In Folge der zu überwindenden bedeutenden Widerstände werden die Kohlen bei der Beschickung und der Voranbewegung sehr stark zusammengepresst und geht die Verkokung unter einem sehr bedeutenden Druck vor sich, welcher bei der gezeichneten Einrichtung mindestens 3750 Kilogrm. auf die Beschickungsfläche beträgt. Die Beschickvorrichtung ist jedoch so construirt, dass die zu deren Betrieb nöthige Kraft eine sehr geringe ist. Dieser grosse Druck gestattet die Herstellung eines sehr dichten und festen Koks, selbst aus Mischungen von fetten und viel mageren Kohlen oder aus schwer kokenden Kohlen. Die Vorwärmung der Kohlen geschieht in dem ersten Theile des Koksofens A; indem die Kohlen allmählich und regelmässig weiter vorrücken, beginnt und verläuft die Entgasung, d. h. Verkokung derselben, continuirlich. Die bei der Entgasung bezieh. Verkokung aus den regelmässig beschickten Kohlen in diesen neuen Koksöfen fortwährend in derselben Menge gebildeten Gase

Fig. 59.

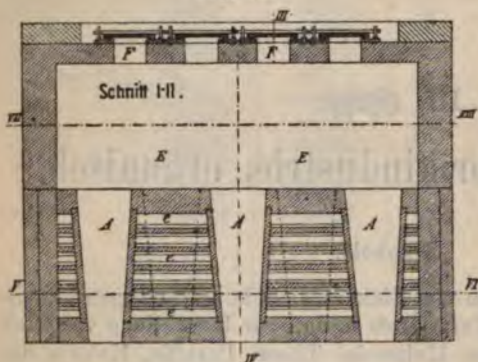
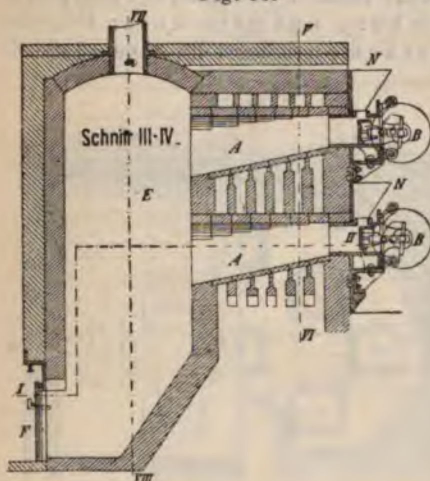


Fig. 60.



treten aus der Oeffnung *a* direkt in die Verbrennungskammer *C*, oder werden erst von einer gewissen Zahl Oefen durch Kühlapparate — behufs Gewinnung von Theer, Ammoniak u. dgl. — und dann ganz oder theilweise in *C* zurückgeleitet. Die Verbrennungsluft erwärmt sich nicht an den Begrenzungen der Koksöfen, sondern nur an den Begrenzungen der Abhitzekanäle *c* oder in dem Koksabkühlungsraum *n* und tritt durch die Oeffnungen *b* in die Verbrennungskammer *C*. Die Verbrennung der Gase mit der gut vorgewärmten Luft findet in der Verbrennungskammer *C* ununterbrochen statt und erzeugt deshalb eine hohe Temperatur. Die sehr heissen Verbrennungsgase, welche immer in derselben Menge vorhanden sind, werden durch die Züge *d* niedergeführt, streichen durch die Züge *e* unter der Sohle des Koksofens her und steigen in den Zügen *f* zu dem Sammelraum *D* auf. Da, wo die zu verkokenden kalten und oft nassen Kohlen regelmässig in derselben Menge durch den Beschickapparat *B* in den Raum *A* gepresst werden, wo also die grösste Abkühlung stattfindet, heizen die verbrannten Gase, indem sie aus dem Sammelraum *D* in ihrer Gesammtmenge durch den Zug *g* niederfallen müssen, die Wände und die Sohle des Koksofens am vollkommensten. Die Verkokung wird hierbei nicht unterbrochen und kann daher die für dieselbe günstigste Zug- und Luftschieberstellung durch den mit Wasser gekühlten Schieber *h* und durch Schieber *l* für jede Kohle festgestellt werden. Nach vollendeter Entgasung rücken die Koks in den Abkühlungsraum, um ihre Wärme an die in den Kanälen *n* aufsteigende, von *c* kommende Verbrennungsluft abzugeben. Der fertige Koks wird

Fig. 61.

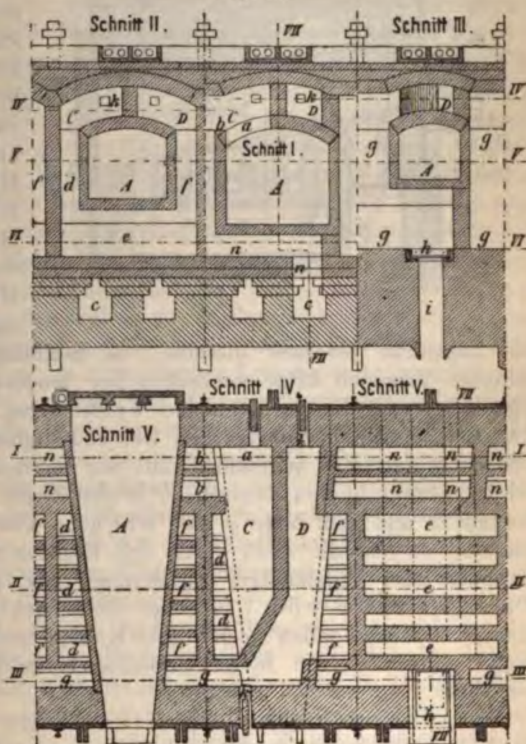


Fig. 62.

man die Thür *F* [illegible] Thür *o* in einen vor d
die Destillation [illegible] Verkokungsprocess da

Bei dem [illegible] kühlungsraum *E* (Fig. 60)
lationsraum *A* [illegible] auch Theer und Ammon
welches in den [illegible] gelangen schliesslich durch
Kanal *i* in den ei
Gruppe Koksöfen gem
schaftlichen, zu Dam
kesseln oder Schorns
nen führenden Ha
kanal. Der Ofeng
kann durch Schaulöch
beobachtet werden.
durch, dass bei
neuen Koksofen
Menge der eingepres
Kohlen und desshalb
Menge der entwickel
Gase, sowie auch
Menge der zur Verb
nung nöthigen Luft



[illegible] dieselbe, die Stellung von Zug- und L
[illegible] veränderliche, sondern fortwährend ein
[illegible] kommene Verbrennung der Gase günstig
[illegible] rochen ist, und dadurch, dass die zur
[illegible] geführte Luft nur durch die Abhitze vorgew
[illegible] Räumen *C*, in den Zügen *d*, *e*, *f*, sowie in
[illegible] Zuge *g* eine sehr hohe Temperatur, welche im
[illegible] nicht durch den Einfluss verschiedener Betri
[illegible] Entleerung, bez. Abkühlung des gan
[illegible] wird. In Folge dieser hohen Temperatur und
[illegible] noch solche Kohlen und Kohlengemische fe
[illegible] in gewöhnlichen Koksöfen nicht mehr brauc
[illegible]

[illegible] des Spiritus mit Holzgeist. Bekanntlic
[illegible] gewerblichen Zwecken seit 1. Jan. 1880 in d
[illegible] Holzgeist denaturirt (Jahresbericht 1880 S. 42
[illegible] von Farblacken, Knallquecksilber und Chemikali
[illegible] zugelassen; zu letzterem Zweck waren au
[illegible] und 0,025 Proc. Thieröl zulässig. Ueber die
[illegible] des Spiritus mit Holzgeist liefen nun eine Menge Klag
[illegible] das Reichsschatzamt einen bezieh. Bericht v
[illegible] G. Krämer und L. Löwenherz veranlass
[illegible] am 16. April 1880 erstatteten Bericht hat die Verwendu

[illegible] des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1881 p. 557.

t 10 Proc. Holzgeist vermischten Spiritus wiederholt zu Gesund-
ädigungen Veranlassung gegeben. Diese schädlichen Wirkungen
mentlich auf die hochsiedenden Bestandtheile des Holzgeistes, auf
kohol und die Holzöle zurückzuführen, welche die Schleimhäute
ngreifen, so dass längeres Arbeiten damit selbst vorübergehende
ntzündungen veranlasst, welche aber auch zugleich vorwiegend
naturirungsfähigkeit des Holzgeistes bedingen. Die Spiritus-
commission war s. Z. bei der Feststellung der zur Denaturirung
lichen Mengen von der Zusammensetzung desjenigen Holzgeistes
ngen, welcher in England und Holland zu Denaturirungszwecken
wird. Sowol in England als auch in Holland [1]) ist nun ein noch
rösserer Holzgeistzusatz vorgeschrieben als in Deutschland; in
l beträgt dieser Zusatz $^1/_9$ des Spiritusvolumens, in Holland $^1/_8$
n, in beiden Fällen ohne Rücksicht auf die Spiritusstärke, so
i der Denaturirung von 100 Liter 90proc. Spiritus in England
n Holland $12^1/_2$, in Deutschland dagegen nur 9 Liter Holzgeist
iritus zugesetzt werden. Gleichwol sind weder in England noch
land zu irgend einer Zeit Klagen über gesundheitsschädigende
kungen des mit Holzgeist denaturirten Spiritus bekannt geworden.
r s. Z. nicht für nöthig erachtet, durch besondere Bestimmungen
ere Grenze für den Gehalt an Allylverbindungen und Holzölen
tellen, um auf diese Weise ein Uebermaass in dem Denaturirungs-
st auszuschliessen, da man von der Voraussetzung ausging, dass
wohlverstandenen Interesse der Holzgeistfabrikation selber liege,
etzlich bestimmte Minimalgrenze (vgl. Jahresber. 1880 S. 424)
u überschreiten, um die von ihr erzeugte Denaturirungsflüssigkeit
mzufolge auch den damit denaturirten Spiritus in möglichst weite
dringen zu lassen. Dass dieses doch geschehen ist, muss um so
nder erscheinen, als die Art der Fabrikation des Denaturirungs-
stes die Einhaltung jener Minimalgrenze besonders begünstigt, da
Holzgeist durch Vermischung des bei der Destillation des Roh-
tes erhaltenen von den fraglichen Bestandtheilen nahezu ganz
Vorlaufs mit dem Nachlaufe gewonnen wird, der dieselben in
r Menge enthält. Da bei richtigem Betriebe die Menge des zu-
nden Nachlaufes stets auf Grund vorgängiger Prüfungen fest-
werden muss, da andererseits den Holzgeistfabrikanten die
chkeit eines zu grossen Gehalts an jenen Bestandtheilen sehr wol
war, so muss man annehmen, dass Denaturirungsflüssigkeiten,
erwiesenermaassen dreimal so viel an Allylverbindungen und
n enthalten, als verlangt worden ist, nur sorglos betriebenen
stfabriken entstammen können.

e Beschwerde, dass der Holzgeist schwierig zu beschaffen und
er sei, war insofern gerechtfertigt, als der Preis desselben vor-

In Holland wird der Denaturirungsholzgeist von der Regierung ge-
n England vor seiner Verwendung in dem Laboratorium der Steuer-
ng auf seine Zulässigkeit geprüft.

übergehend auf 160 M. für 100 Kilogrm. stieg, worauf er jedoch wieder auf 120 M. zurückgegangen ist. Der Preis des Holzgeistes ist für die Verbreitung der Spiritusdenaturirung in Deutschland von ganz anderer Bedeutung als in England und Holland, da dort die durch die Denaturirung erzielte Ersparniss an Steuer mehr als 24 bezieh. 12 mal so gross ist als die in Deutschland gewährte Rückvergütung, wo sie zur Zeit für 1 Liter absol. Alkohol rund 16 Pf. beträgt und 1 Liter methylirter Spiritus, unter der Voraussetzung, dass der Preis für 100 Kilogrm. Holzgeist 100 M. beträgt (dieser Preis war in dem Bericht der Enquêtecommission als voraussichtlicher Maximalpreis angenommen worden), nur ungefähr 10,5 Pf. weniger kostet als 1 Liter reiner Spiritus; der Preisunterschied sinkt aber sogar auf 5,5 Pf., sobald für 100 Kilogrm. Holzgeist, wie es vorgekommen ist, 160 M. bezahlt werden müssen. Dass unter letzteren Umständen die Vortheile der Spiritusdenaturirung zum grösseren Theile verloren gehen, und dass insbesondere solche Gewerbtreibende, welche den methylirten Spiritus vom Händler kaufen, auf die Verwendung desselben in ihren Gewerben lieber verzichten, als dass sie sich der geringsten Unbequemlichkeit unterzögen, bedarf keiner näheren Erläuterung. Eingehende Nachforschungen über den Umfang der Holzgeistfabrikation hatten s. Z. ergeben, dass in Deutschland nahezu 300,000 Kilogrm. Holzgeist zu Denaturirungszwecken zur Verfügung stehen würden. Da dieses zur Denaturirung von ungefähr 35,000 Hektoliter absolutem Alkohol ausreicht, die Maximalmenge des im Branntweinsteuergebiet voraussichtlich erforderlichen methylirten Spiritus aber jedenfalls weniger als 40,000 Hektoliter betragen dürfte, so konnte mit grosser Sicherheit angenommen werden, dass die Einführung der Denaturirung mittels Holzgeist die Verhältnisse des Holzgeistmarktes nicht wesentlich ändern würde. Dass dieses doch geschehen, ist auf die lebhaft gesteigerte Nachfrage nach reinem Methylalkohol in der Farbenindustrie zurückzuführen, welche für die Herstellung von Methylenblau, Malachitgrün u. dgl. grosse Mengen desselben gebrauchte, so dass der Preis desselben von 180 auf 280 M. für 100 Kilogrm. stieg und die Fabrikanten veranlasst wurden noch Fractionen von Holzgeist für die Darstellung von Methylalkohol heranzuziehen, welche früher der Aufarbeitung nicht mehr für werth gehalten wurden. Ausserdem wurde eine grosse Menge an Methylalkohol armer Holzgeist zu Brennzwecken nach Frankreich ausgeführt. An Stelle der zeitweilig nicht zu befriedigenden Nachfrage ist aber bereits ein starkes Angebot getreten, die Preise sind bereits auf 120 M. für 100 Kilogrm. zurückgegangen und würden schon noch weiter gewichen sein, wenn nicht die Vereinigung der Holzgeistfabrikanten den Markt beherrschte. Die Macht der Verhältnisse wird sich aber wohl stärker erweisen als die Ausdauer dieser Vereinigung, und wird der Preis des Holzgeistes in kurzer Zeit wieder auf das von der Enquêtecommission bezeichnete Maass zurückgehen, denn einmal hat die starke Nachfrage des französischen Marktes nach Holzgeist zum Brennen wesentlich abgenommen, dann ist auch der Bedarf der Farbenfabriken zurückgegangen.

mmt die Steigerung der Produktion, indem die genannte Ver- der Holzgeistfabrikanten ihre eigne Produktion für 1881 auf Kilogrm. Holzgeist, die daraus zu erhaltenden für Dena- zwecke verfügbaren Mengen Holzgeist auf 300,000 Kilogrm.

Hierzu tritt die Produktion der andern Fabriken, welche auf Kilogrm. berechnet wird. Ferner hat man infolge der rück- in die Höhe geschraubten Preise angefangen, von Nordamerika nach Deutschland einzuführen, und wenn dies bisher auch nur zelten Fällen geschehen ist, so weiss man doch, wie unbegrenzt en sein werden, welche dieses Land infolge seines Holzreich- produciren imstande wäre. Dazu kommt die Gewinnung der s reinem Methylalkohol dargestellten, in der Farbenindustrie ten Methylverbindungen aus Melasse. Auch in Deutschland uche in grossem Maasse bereits im Gange, und man darf wohl dass sie zu einer auch aus anderen, besonders hygienischen wünschenswerthen Aufarbeitung der Melassen im Sinne der ng von Methylverbindungen führen werden (Jahresber. 1879 880 S. 420).

beregten Uebelständen würde abgeholfen werden, wenn überall mit 10 Proc. Holzgeist verwendeten Spiritus solcher mit nur Holzgeist zugelassen würde. Folgt man nämlich einer in dem ler Enquêtecommission angeführten Berechnung, so kostet, bei eines durchschnittlichen Spirituspreises von 50 M. für 10,000 ente und eines Preises für 100 Kilogrm. oder 120 Liter Holz-

	100 Mark	130 Mark	160 Mark
uerfreier absol. Alkohol	34 Pf.	34 Pf.	34 Pf.
Holzgeist	4,2 „	5,4 „	6,7 „
Liter denaturirter Spiritus	38,2 Pf.	39,4 Pf.	40,7 Pf.
r denaturirter Spiritus	36,4 „	37,5 „	38,6 „
eis für 1 Liter versteuerten absol. hol	50 „	50 „	50 „
en wurde, so beträgt der Gewinn .	13,6 Pf.	12,5 Pf.	11,4 Pf.
man hiervon noch rund 1 Pf. auf n des Denaturirungsverfahrens u. s. w. bleiben	12,6 „	11,5 „	10,4 „

ewinn an Steuer, d. h. im allerungünstigsten Falle bei dem ganz ehend aufgetretenen Maximalpreis noch so viel, als bisher bei Holzgeistpreisen gewonnen werden könnte, während bei dem reise von 100 M. der Gewinn an Steuer nahezu 80 Proc. der gewährten Rückvergütung erreichen würde. Ein Einwand n allzuhohen Preis des mit Holzgeist denaturirten Spiritus dürfte solchem Falle nicht mehr berechtigt sein. Um gesundheits- nde Wirkungen des denaturirten Spiritus unter allen Umständen liessen, dürfte es gerathen sein, ein Uebermaass des Holzgeistes rwähnten eigentlich schädlichen Bestandtheilen durch Festsetzung aximalgehalts zu verhindern. Würde der letztere unter Berück-

übergehend auf 160 M. für 100 Kilogrm. stieg, ... Koch auf
auf 120 M. zurückgegangen ist. Der Preis ... algehalt
Verbreitung der Spiritusdenaturirung in Deu... setzung
Bedeutung als in England und Holland, da ...
turirung erzielte Ersparniss an Steuer meh...
gross ist als die in Deutschland gewährte ...
Zeit für 1 Liter absol. Alkohol rund 16 P...
lirter Spiritus, unter der Voraussetzung, d... zu
Holzgeist 100 M. beträgt (dieser Preis ... die von
commission als voraussichtlicher Max... Festsetzung
nur ungefähr 10,5 Pf. weniger kostet ... Holzgeistes vera
Preisunterschied sinkt aber sogar au... gemäss vorgesch
Holzgeist, wie es vorgekommen ist ... Branntweins zu ge
Dass unter letzteren Umständen di... ungen eintreten zu
zum grösseren Theile verloren geh... erfolgt durch Vermis
werbtreibende, welche den meth... Branntwein enthaltener
auf die Verwendung desselben in ... und mindestens 0,05 Liter
dass sie sich der geringsten Unb... bestehende Vorschrift, d
näheren Erläuterung. Eingeh... eine gewisse Menge einer Brom
der Holzgeistfabrikation hatte... dass jedoch das Anderthalbfache
zu 300,000 Kilogrm. Holzgei... mehr entfärbt werden darf.
stehen würden. Da dieses ...liche Zündhütchenfabriken in D
liter absolutem Alkohol au... Verwendung des mit 5 Proc. Ho
steuergebiet voraussichtli... hatten, diesen Versuch wieder aufg
jedenfalls weniger als 40... Enquêtecommission mitgetheilt wir
grosser Sicherheit ange... seiner Zeit umfangreiche Versuch
turirung mittels Holzg... Spiritus zur Zündhütchenfabrikation g
wesentlich ändern wür... zwar festgestellt, dass der Holzge
gesteigerte Nachfrage ...elbe Rolle spiele wie der Spiritus, i
zurückzuführen, wel... den betreffenden Fabrikanten nicht
grün u. dgl. grosse ... Qualität des Knallquecksilbers bei Anw
selben von 180 auf ... leide. In Widerspruch mit den Res
veranlasst wurden ... und den in England gewonnenen Erfah
von Methylalkohol ..., dass bei Verarbeitung grösserer M
mehr für werth ... denaturirten Spiritus die explosive W
an Methylalkoh... bedeutend geschwächt werde und dass
ausgeführt. A... gar nicht verwerthet werden könne.
ist aber berei... lichkeit sei aber die Verarbeitung dieses
120 M. für 1... icher, als des aus reinem Spiritus herges
gewichen ... werden kann, dass der eine Bestandt
Markt beh... bei der Zündhütchenfabrikation Uebe
stärker e... der Holzgeist in seiner jetzigen Zus
des Holz... mit Vortheil verwendbar sei, so ist es desha
bezeich... einem ganz neuen Denaturirungsmittel zu
des fra... Denaturirung mit Holzgeist auch die mit Ter
genom... gestellt würde. Der Fabrikation der Farbla

Tapeten wäre auch die mit Terpentinöl zu gestatten. Bezüglich der Beschwerde einiger Lackfabrikanten, welche behaupten, mit methylirtem Spiritus hergestellte Lacke verdickten sich, sobald sie zum Zweck ihrer weiteren Verwendung aus den geschlossenen in offene Gefässe gebracht würden, beobachteten die Verf. bei Verwendung eines, nicht mit Holzgeist, sondern mit reinem Allylalkohol denaturirten Spiritus ein ähnliches Verdicken der Lacke, doch stellte sich heraus, dass der zur Denaturirung benutzte Spiritus sehr viel Fuselöl enthalten hatte und dass das Verdicken der Lacke durch diesen Bestandtheil veranlasst worden war. Auf weitere Erkundigungen erfuhren sie bei dieser Gelegenheit, dass die Händler mit methylirtem Spiritus zur Herstellung des letzteren vielfach die bei der Spritfabrikation abfallenden Vor- und Nachprodukte, welche sehr reich an Fuselölen sind und unter dem Namen „Alkohol“ in den Handel gelangen, zur Verwendung bringen. Es mag dahingestellt bleiben, ob nicht derartige, mit der Denaturirung gar nicht zusammenhängende Beimengungen des Spiritus noch in manchen anderen Fällen eine Rolle gespielt haben, in denen über Unzuträglichkeiten beim Gebrauch des mit Holzgeist denaturirten Spiritus Klage geführt worden ist. Das Verfahren, welches für die Prüfung des Denaturirungsholzgeistes auf seine denaturirenden Bestandtheile, Azeton, Allylalkohol und Holzöle, zur Zeit zur Anwendung kommt und durch diese neuen Vorschläge nur unwesentlich geändert wird, kann noch keineswegs als ein den Anforderungen strenger Genauigkeit entsprechendes bezeichnet werden. Wenn man dabei von dem Azeton absieht, welches zwar auch einen faden und unangenehmen Geschmack hat, auf die Trinkbarkeit des denaturirten Spiritus aber einen erheblichen Einfluss nicht auszuüben scheint, so richtet sich die Prüfung des Denaturirungsholzgeistes wesentlich darauf, ob sein Gehalt an Allylalkohol und Holzölen, welche für die denaturirende Wirksamkeit des Holzgeistes vorzugsweise von Bedeutung sind, die gesetzlich bestimmte Minimal- und Maximalgrenze nicht überschreitet. Während aber eine gegebene Menge Allylalkohol immer dieselbe Menge Bromlösung entfärbt, werden die Holzöle je nach der Art ihrer Zusammensetzung verschiedene Mengen von Brom zum Verschwinden bringen, deren Mittelwerth allerdings bei der Feststellung der Bromprobe zugrunde gelegt worden ist. Die Bromprobe wird also in der That über die wirkliche Menge der im Holzgeist vorhandenen denaturirenden Bestandtheile keinen sicheren Aufschluss gewähren, vielmehr immer nur eine annähernd richtige Vorstellung von der Natur des Denaturirungsholzgeistes geben. Nach bezügl. Versuchen hat nun die Verwendung des mit Allylalkohol denaturirten Spiritus weder in der Fabrikation der Zündhütchen, der Farblacke, der Anilinfarben, noch auch in der Hutmacherei zu irgend welcher Beanstandung Veranlassung gegeben; leider hat sich indessen die Trinkbarkeit des mit Allylalkohol allein versetzten Spiritus als nicht in hinreichendem Maasse beeinträchtigt erwiesen. Es wurde nun versucht, eine zweite Substanz, bezw. mehrere Substanzen von ebenso bestimmt ausgesprochenem chemischen

Charakter wie der Allylalkohol aufzufinden, durch deren Zusatz d Denaturirungsfähigkeit des letzteren hätte erhöht werden können. D bezüglichen Versuche machen es wahrscheinlich, dass es möglich se wird einzelne Bestandtheile der Holzölgruppe zu isoliren und entwed für sich oder mit Allylalkohol zusammen als Denaturirungsmittel verwenden. Bezügliche Versuche mit Spiritus, welche mit Allylalkoh und einem Gemenge von Holzölen, wie es Wasser aus dem Holzge abscheidet, in Zündhütchen-, in Farben- und Hutfabriken ausgefül wurden, haben ergeben, dass derartige Gemische zu keinerlei Unzuträ lichkeiten führen. Versuche über die Trinkbarkeit des in angegeben Weise denaturirtem Spiritus, sind noch nicht abgeschlossen, doch wi diese Frage keine erheblichen Schwierigkeiten machen.

Die englische Steuerbehörde (Board of Inland Revenue) hat mit allen Hülfsmitteln der modernen Wissenschaft reichlich ausgest tetes Laboratorium in dem Gebäude selbst, in welchem die Behör ihren Sitz hat. Dieses Laboratorium steht unter der Leitung eines na allen Richtungen geschulten Chemikers, welcher gleichzeitig eine höh Stellung in der Steuerverwaltung einnimmt. Dem Dirigenten steht e nicht unerhebliche Anzahl von Assistenten zur Seite, welche sich u seiner Leitung mit den verschiedensten im Dienste vorkommenden A lysen beschäftigen, um, nachdem sie eine Zeit lang in dem Cent laboratorium thätig gewesen sind, nach den Häfen und nach den Fab distrikten entsendet zu werden. Die Steuerbehörde verfügt auf d Weise stets über einen Stab chemisch ausgebildeter Beamten. E derartige technische Centralstelle in Deutschland könnte bald mit der amtlichen Ueberwachung der Denaturirungsflüssigke betraut werden; ihr würden eventuell auch alle weiteren Arbeiten übertragen sein, welche zur Auffindung eines einheitlichen und n jeder Richtung hin ausreichenden Denaturirungsmittels erforderlich si Wenn eine solche technische Centralstelle eingerichtet würde, liesse s aber auch inbetracht ziehen, ob nicht der frühere Vorschlag, die Lieferu des Denaturirungsmittels dem Staate vorzubehalten, wieder aufgenomme werden sollte. In Holland ist dies bekanntlich der Fall und auch i England existirte bis zum Jahre 1868 eine ähnliche Einrichtung. Das in letzterem Lande die Lieferung des Holzgeistes von Staatswegen auf gegeben worden ist, erklärt sich wohl hinreichend aus der Umständlich keit der Versendung so grosser Mengen von Holzgeist, wie sie das eng lische Denaturirungssystem erfordert. Dieser Uebelstand würde abe wegfallen, wenn die in Aussicht genommene Denaturirung mit eine Mischung von Allylalkohol und Holzölen Eingang fände; dem zu de naturirenden Spiritus würde nämlich statt des bisherigen Zusatzes vo nahezu 0,1 seines Volumens an Holzgeist höchstens 0,001 oder 0,001 seines Volumens an der neuen Denaturirungsflüssigkeit beizumische sein. Während also jetzt für die Denaturirung eines Stückfasses Spirit ein Ballon Holzgeist von etwa 50 Liter Inhalt gebraucht wird, würd alsdann für denselben Zweck eine Flasche Denaturirungsflüssigkeit vo

r höchstens 0,75 Liter ausreichen. Die Lieferung des De-ngsmittels durch Vermittelung der technischen Centralstelle ber den Vortheil bieten, dass letztere die Zusammensetzung in d behielte und sogar, wenn erforderlich, den speziellen Be-en der einzelnen Gewerbe noch besondere Rechnung tragen

r Bundesrath hat in seiner Sitzung vom 7. Juli 1881 be-n, dass fortan an Stelle der Denaturirung mit 10 Proc. Holz-rchgängig eine solche mit 5 Proc. zu treten hat und dass vom er 1881 an der Denaturirungsholzgeist nicht mehr als das Andert-e der vorgeschriebenen Mindestmenge an Allylalkohol und n enthalten darf. Gleichzeitig ist nachgelassen worden, dass rstellung von Farblacken für Tapeten auch die Denaturirung Proc. Terpentinöl und zur Herstellung von Knallquecksilber aturirung mit 0,5 Proc. Terpentinöl oder mit 0,025 Proc. Thieröl kann. —

ei der technischen Darstellung des Aethers bleibt der worin die Ueberführung des Alkohols in Aether vorgenommen Wochen ununterbrochen in Thätigkeit, während welcher Zeit 800 Kilogrm. Alkohol verarbeitet werden. Wird dann zur Er-ng der Schwefelsäure der Kessel geöffnet, so finden sich schwarze, rtige Massen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, anscheinend sehr ondensationsprodukte des Weinöles. Der Rohäther wird mit Kalk-von Schwefelsäure befreit und dann der fractionirten Destillation orfen. Nachdem Aether und Alkohol abdestillirt sind, wird von 120° noch ein mit Wasser sehr verdünnter Alkohol aufgefangen Glasballons für die Entwässerung und weitere Verwendung auf-t. In diesen Gefässen scheidet sich das Weinöl an der Ober-ab, da der geringe Alkoholgehalt der Flüssigkeit zur Lösung nicht ureicht. Die Mengen des auftretenden Oeles sind sehr verschie-l schwanken bedeutend, wohl je nach der Reinheit des angewen-lkohols, zwischen 2 und 4 Kilogrm. Mit kaltem Wasser ge-und dann mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, bildet Veinöl nach E. H. Hartwig[1]) eine klare, gelblich gefärbte, ss riechende und neutral reagirende Flüssigkeit von 0,903 spec. elche durch Wasser und Alkalien nicht verändert wird und sich sentlich von dem bis jetzt untersuchten Weinöl unterscheidet, durch Destillation von äther-schwefelsauren Salzen oder als odukt bei der Darstellung des Aethyläthers aus Alkohol und säure im Kleinen dargestellt wurde. Das Weinöl der Technik n Gemisch der verschiedenartigsten Verbindungen, namentlich asserstoffe, Aether und Ketone. Bestimmt konnten darin nach-werden: Diisoamilen, $C_{10}H_{20}$, Aethylamyläther, $C_7H_{16}O$, sowie nylketon und Methylhexylketon.

Journ. f. prakt. Chemie 23 p. 449.

Krystallinische Verbindungen von Chlorcal mit Alkoholen. Durch Erwärmen der entsprechenden Alk mit reinem geschmolzenem Chlorcalcium hat J. B. Heindl[1]) die C calciumverbindung des Aethylalkoholes, $CaCl_2.3C_2H_6O$, des Isobu koholes $CaCl_2.3C_4H_{10}O$ und des Gährungsamylalkoholes $CaCl_2.3C_5$ dargestellt.

Nach H. Byasson[2]) geht das Chloral nur dann in Metac über, wenn es eine geringe Menge Schwefelsäure enthält. Mit Aetzbaryt geschütteltes Chloral zeigt diese unangenehme Polymeri daher nicht. — Nach G. Lemoine[3]) wird das Chloral am Licht Entwicklung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff unlöslich und um so rascher je heller das Licht ist.

Nach L. Aronstein[4]) zerfällt Bromäthyl beim Erhitz Aethylen und Bromwasserstoff. Dem entsprechend geht das no Propylbromid beim Erhitzen auf 280° in Isopropylbromid über.

Herstellung von Chloroform und Bromoform. I man nach A. Damoiseau[5]) Chlormethyl mit Chlor durch ein bis 350° heisses, mit Knochenkohle gefülltes Rohr, so erhält m nach dem Mischungsverhältniss CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4 nebst C wasserstoff, nach dessen Absorption die Chloroformdämpfe leicht flüssigt werden können. In derselben Weise giebt Chlor und säuredampf Chloroform, Brom und Essigsäuredampf Bromoform. — Herstellung des Chloroforms benutzte G. Heppe[6]) hohen, aufrecht stehenden Cylinder von Eisenblech, der einersei einem, in dem Fussboden versenkten Montejus, andererseits mit Kühlapparate in Verbindung stand; zwischen diesem und dem Cyl war noch ein kleinerer Cylinder eingeschaltet für den Fall des U steigens der Masse. Die erforderliche Menge Chlorkalk wurde i Druckapparat gebracht, das Wasser zugegeben, der Chlorkalk m der Rührvorrichtung in demselben zertheilt und dann der Spirit gesetzt. Dieses Gemisch wurde dann sofort mittels Dampfdruc dem verschlossenen Montejus in den Destillationscylinder getrieben dann der Dampf wieder abgestellt. Das Ventil wurde geschlossen Lufthahn des Montejus geöffnet. Die Destillation des Chloroform ginnt beim Einleiten von Dampf und geht dann von selbst weiter, nur gegen das Ende derselben braucht man wieder Dampf einzul um die letzten Antheile überzutreiben. Während der Destillatio man von Neuem Chlorkalk und Wasser in den Montejus gebracht, ersterer Zeit hat, sich gehörig in dem Wasser zu vertheilen; den Sp setzt man jedoch erst kurz vor der Destillation zu. Die Entle

1) Monatsh. f. Chemie 1881 p. 200.
2) Compt. rend. 91 p. 1071.
3) Bullet. de la soc. chim. 36 p. 194.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 606.
5) Compt. rend. 92 p. 42.
6) Chem. Zeit. 1881 p. 663.

Destillationscylinders geschieht am Boden durch Oeffnung eines elventils. Das erhaltene Rohchloroform muss durch Schütteln mit entrirter Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und Rectification gegt werden. Die Vorschriften über das Mengenverhältniss von Chlor-, Spiritus und Wasser sind sehr verschieden; noch verschiedener aber die Angaben über die Ausbeute, wie aus folgender Tabelle orgeht:

ch:	Chlorkalk	Kalkhydrat	Spiritus	Wasser	Ausbeute	Ausbeute nach Proc. vom Chlorkalk
oque urault	10 Kilogr.	5 Kilogr.	1—1½ Lit. v. 85 Proc. Tr.	35—40 Lit.	655 Grm.	6,5 Proc.
efrin	5 Kilogr.	—	1 Kil. von 86 Proc.	30 Liter	250 Grm.	5
ssler	40 Kilogr.	4 Kilogr.	4 Kilogr.	100 Liter	1970 bis 2400 Grm.	4,9—6
erling	8 Th.	1 Th.	1 Th.	14 Th.	0,32 Th.	4
ckler	5,4 Kilogr.	—	1,5 Kilogr. v. 80 Proc.	16 Kilogr.	360 Grm.	6,6
ley	2,75 Kilog.	—	780 Grm. v. 75 Proc.	15 Liter	135 Grm.	4
dörfer	1,4 Kilogr.	240 Grm.	240 Grm. v. 80 Proc.	8 Kilogr.	105 Grm.	7,3
tstein	50 Th.	—	3 Th. von 90 Proc.	100 Th.	2—2½ Th.	4—5
ndohr	5,4 Kilo v. 22½ Proc.	—	1080 bis 1350 Grm. von 0,845	14—32 Kil.	480—600 Grm.	8,8—9,8
Valz	6,1 Kilogr. v. 25 Proc.	—	1080 Grm. v. 75 Proc.	4,7 Kilogr.	300—660 Grm.	4,8—10,8
"	3,3 Kilogr. v. 20 Proc.	—	690 Grm. von 0,88	5 Kilogr.	180—300 Grm.	5,5—9,2

Dass die Ausbeute in erster Linie von der Stärke und dem Gehalte Chlorkalks abhängt, ist selbstverständlich; auffallend ist die grosse ferenz in der Ausbeute, die Walz bei ein und derselben Chlorkalkte und denselben Mischungsverhältnissen erhalten hat. Heppe war selbst bei Anwendung des stärksten Chlorkalkes nicht möglich, mehr 8 Proc. vom Chlorkalke Ausbeute an reinem Chloroform zu erten, trotzdem, dass immer 175 Kilogrm. Chlorkalk auf einmal in eit genommen wurden. 1470 Kilogrm. Chlorkalk von 30 bis Proc. wirksamem Chlorgehalte und 176 Kilogrm. Alkohol von Proc. Trall. gaben, in 8 einzelne Posten verarbeitet, zusammen Kilogrm. Rohchloroform und nach der Behandlung mit Schwefelre, dem Waschen mit Wasser und Rectificiren 91 Kilogrm. reines oroform. Auf 175 Kilogrm. Chlorkalk wurden 375 bis 425 Kilo. Wasser genommen.

Wie schlecht die Chloroformfabrikation rentirte, wird aus fol der Berechnung hervorgehen, wobei sich die Preise auf das Jahr 1 beziehen:

21 Centner Chlorkalk zu 3 Thlr. 17½ Sgr.	225	Mark	75	Pf.
134 Kilogrm. Alkohol	89	"	76	"
Arbeitslohn 1½ Tag zwei Mann	6	"	—	"
Dampfantheil 1 Tag, einschl. Rectifikation	9	"	—	"
Fracht für Chlorkalk	2	"	20	"
Anfuhr für Spiritus	—	"	60	"
Verpackungsmaterial	—	"	25	"
4 Proc. für Geschäftsspesen und Abnutzung	13	"	34	"
	346	Mark	90	Pf.

Ausbeute an Rohchloroform 82 Kilogrm. (7,8 Proc. vom Cl kalk). Selbstkosen: 4 Mk. 23 Pf. für das Kilogrm. Ausbeute reinem Chloroform 77 Kilogrm. (7,3 Proc.). Selbstkosten 4 Mk. 41 Der damalige Preis von Chloroform betrug für gewöhnliches 4 Mk. 45 und für purissimum 4 Mk. 65 Pf. für 1 Kilogrm. Nach obiger rechnung werden daher nur 22 Pf. und 14 Pf. beim purissimum 1 Kilogrm. verdient. Die Rückstände haben keinen Werth. Selbstkosten des reinen Chloroform stellen sich eigentlich noch Kleinigkeit höher, weil zwar die Rectificationskosten, aber nicht die Reinigung verwendete Schwefelsäure in Rechnung gesetzt ist. Die muthung, dass man mit reinerem Feinsprit nicht nur eine grössere beute, sondern auch ein viel reineres Chloroform erhalten werde, als Alkohol, hat sich durch Versuche aus dem Jahre 1871 bestätigt. einem Versuche mit 150 Kilogrm. Chlorkalk (von 34 Proc. wirksam Chlor), 18 Kilogrm. Feinsprit von 94 Proc. Tr. und 400 Kilog Wasser erhielt Heppe 13,5 Kilogrm. Rohchloroform, also 9 Proc. Chlorkalkes. Dieses Chloroform färbte sich mit Schwefelsäure nur s schwach und war nach dem blossen Rectificiren, ohne vorherige handlung mit Schwefelsäure ganz rein. Mit einem sehr schönen e lischen Chlorkalke von 36 Proc. Chlorgehalt erhielt er sogar 11 P vom Chlorkalke Rohchloroform. Als passendstes Verhältniss ste sich bei 36procentigem Chlorkalke heraus: 162,5 Kilogrm. Chlork 22 Kilogrm. Sprit von 94 Proc. und 400 bis 450 Kilogrm. Was bei schwächerem Chlorkalke kann man weniger Wasser nehmen, bis 300 Kilogrm. herab. Eine solche Mischung bildete jedesmal die schickung des Apparates für eine Destillation. Bei zu geringem Was zusatz kann sich Chlor entwickeln, was selbstverständlich vermie werden muss. Die Destillation muss vorsichtig geleitet werden; sob durch Zuleiten von Dampf die Temperatur an dem am Apparate an brachten Thermometer auf 45° gestiegen ist, muss man den Dampf sperren; die Wärme steigt von selbst dann langsam auf 50°, 55° 60°, dem Siedepunkte des Chloroforms. Sollte die Temperatur zu h steigen, so lässt man durch eine an dem Apparate angebrachte Ro leitung kaltes Wasser in denselben fliessen. Zuletzt leitet man wie

ampf ein. Ein solcher Apparat lässt sich an einem Tage viermal eschicken und abtreiben.

Absoluter Alkohol wurde in einem besonderen Destillations-pparate mittels Chlorcalciums dargestellt; das Chlorcalcium wurde ieder gewonnen, nur zeitweilig frisches zugesetzt. Eine Berechnung ag beispielsweise hier folgen:

ei Gebinde Spiritus von 96 Proc. Trall. = 1076 Quart. (= 35 1/3 Thlr., 1871)	676 Mark	— Pf.
Ctr. Chlorcalcium (neu)	1 „	50 „
beitslohn und Kohlen für Wiedergewinnung von 5 Ctr. Chlorcalcium	10 „	50 „
Tage Arbeitslohn für 2 Mann je 2 Mark	14 „	— „
Tage Dampf je 4,5 Mark	15 „	75 „
schinenöl, Hanf, Talg	— „	45 „
Beleuchtung	— „	50 „
acht für Spiritus	4 „	60 „
rpackung der 20 Ballons zu 25 Pf.	5 „	— „
r Abnutzung und Comptoirspesen (4 Proc.)	29 „	30 „
	757 Mark	60 Pf.
Hiervon ab: 51 Kilogrm. wiedergewonnener schwacher iritus von 73 Proc. Tr. zu 60 Pf.	30 Mark	60 Pf.
	727 Mark	— Pf.
Gewonnen wurden:		
770 Kilogrm. absoluter Alkohol I von 99 Proc. Tr.		
90 „ „ „ II „ 98 1/2 „ „		
860 Kilogrm. zu 85 Pf.	731 Mark	— Pf.
mnach Gewinn nur	4 Mark	— Pf.

A. Müntz[1]) hat mittels der Jodoformreaction Alkohol im oden, in den Wässern und in der Atmosphäre auf-efunden.

G. Pfersdorff[2]) hat folgende Tabelle (siehe S. 396) zur erdünnung des Alkohols berechnet, in welcher die Zahlen r wagerechten Reihen die Grade des zu verdünnenden Alkoholes nd die der senkrechten Reihen die Stärke des gewünschten Alkohols ngeben.

Gelegentlich ihrer Untersuchung über die Basen der Oxalsäurereihe eben O. Wallach und E. Schulze[3]) folgende Vorschrift zur Her-tellung von Propylnitrat. Die zu verwendende Salpetersäure m 1,4 spec. Gew. wird kurz vorher mit Harnstoff, etwa 6 Grm. auf Liter, bis zum Aufkochen erhitzt und durch die heisse Flüssigkeit nige Sekunden ein starker Luftstrom getrieben. Ein mit absteigendem ühler verbundener Destillationskolben von etwa 200 Kubikcentim. halt wird nun mit einem frisch bereiteten Gemenge von 25 Grm. ieser Säure mit 15 Grm. Normalpropylalkohol beschickt und nach inzufügen von 2,5 bis 3 Grm. Harnstoff und etwas Talk die Mischung

1) Compt. rend. 92 p. 499.
2) Journ. de pharm. et de chim. 3 p. 271.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 420.

	100°	95°	92°	90°	86°	85°	80°	75°	70°	65°	60°	56°	55°	50°	45°	40°	35°	30°	25°
95°	917																		
	83																		
92°	873	952																	
	127	48																	
90°	850	926	973																
	150	74	27																
86°	800	872	916	941															
	200	128	84	59															
85°	790	861	904	929	987														
	210	139	96	71	13														
80°	730	796	836	858	912	924													
	270	204	164	142	88	76													
75°	673	783	770	791	841	851	921												
	327	267	230	209	159	149	79												
70°	620	676	710	729	775	784	849	921											
	380	324	290	271	225	216	141	79											
65°	560	610	641	658	700	708	767	832	903										
	440	390	359	342	300	292	233	168	97										
60°	510	556	584	600	637	670	698	757	822	910									
	490	444	416	400	363	330	302	243	178	90									
56°	470	512	538	552	587	594	643	701	758	839	921								
	530	488	462	448	413	406	357	299	242	161	79								
55°	460	501	526	541	575	582	630	683	741	821	901	978							
	540	499	474	459	425	418	370	317	259	179	99	22							
50°	415	452	475	488	518	525	568	616	669	741	813	883	902						
	585	548	525	512	482	475	432	384	331	259	187	117	98						
45°	380	414	435	447	475	481	520	564	612	678	745	808	826	915					
	620	586	565	553	525	519	480	436	388	322	255	192	174	85					
40°	335	365	383	394	418	424	458	497	540	598	656	712	728	807	881				
	665	635	617	606	582	576	542	503	460	402	344	288	272	193	119				
35°	290	316	332	341	362	366	397	430	467	517	569	617	630	698	763	865			
	710	684	668	659	638	634	603	570	533	483	431	383	370	302	237	135			
30°	255	278	292	300	318	322	349	378	411	457	500	563	554	614	671	762	879		
	745	722	708	700	682	678	651	622	589	543	500	437	446	386	329	239	121		
25°	225	245	257	264	281	284	308	334	362	401	441	478	489	542	592	671	775	882	
	775	755	743	736	719	716	692	666	638	599	559	522	511	458	408	329	225	118	
20°	185	201	211	217	231	234	253	274	298	330	362	393	402	445	486	552	637	725	822
	815	799	789	783	769	766	747	726	702	670	638	607	598	555	514	448	363	275	178
15°	150	163	171	176	187	189	205	222	241	267	294	319	326	361	394	447	517	588	666
	850	837	829	824	813	811	795	778	759	733	706	681	674	639	606	553	483	412	334
10°	110	119	126	129	137	139	150	163	177	196	215	234	239	265	289	328	379	431	488
	890	881	874	871	863	861	850	837	823	804	785	766	761	735	711	672	621	569	512

erhitzt, bis das am Destillationsgefäss befestigte, in die Flüssigk tauchende Thermometer 95° zeigt. Dann wird die Flamme entfe

und, ohne erkalten zu lassen, ein frisch bereitetes Gemenge gleicher Volumen Säure und Propylalkohol nachgegossen, schnell zum Sieden erhitzt, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 105° gestiegen ist, wieder, ohne erkalten zu lassen, das Gemisch von Säure und Alkohol nachgegossen u. s. w. Die Operation lässt sich 6 bis 12mal wiederholen. Die beim Erhitzen der Flüssigkeit übergegangenen, vereinigten Destillate werden nun mit Wasser gewaschen. Es scheidet sich das normale Propylnitrat dann als dünnflüssiges Oel unter dem Wasser ab. Die getrocknete und rectificirte Verbindung siedet ohne Zersetzung bei 110,5°, das Isopropylnitrat bei 101 bis 102°. Zur Umsetzung in Propylamin werden 10 Th. des Nitrates mit 19 Th. 10procentigem alkoholischem Ammoniak 2 bis 3 Stunden auf 100° erhitzt, der nicht verbrauchte Salpetersäureäther und Alkohol abdestillirt und weiter in bekannter Weise verfahren.

Organische Säuren.

Im Anschluss an seine früheren Mittheilungen (Jahresbericht 1865 S. 402) über die fabrikmässige Darstellung von Ameisensäure aus Oxalsäure und Glycerin macht Lorin[1]) die Mittheilung, dass man sofort Ameisensäure von 89 bis 96 Proc. Gehalt erhält, wenn man das concentrirte Glycerin statt mit krystallisirter mit entwässerter Oxalsäure versetzt. Lorin fügte zu 560 Grm. Glycerin wiederholt 600 Grm. Oxalsäure und erhielt für die 10 ersten Zusätze eine Säure von 92 Proc., für die 10 folgenden eine solche von 95,8, für die nächsten von 95,1 und für die vierten 10 Zusätze von 94,2 Proc. Bei der Destillation aus dem Wasserbade erhielt er 99 Procent der theoretischen Ausbeute. Zur Herstellung 100procentiger Säure schüttelt man die erwähnte starke Säure mit gepulverter entwässerter Borsäure, giesst klar ab und rectificirt vorsichtig.

Bei dem Drehessigbilder von F. Michaëlis (Jahresb. 1880 S. 434) werden die mit Essiggut gefüllten Fässer täglich 4 bis 6mal auf ihren Lagerhölzern derart umgerollt, dass eine freie Länge gleich der Abwickelung des Wälzungskreises eines Fasses dazu nöthig ist. Um nun an Raum zu sparen, wird nach G. Zartmann in Bonn (D. R. P. Nr. 12,959) jedes Fass durch zwei Achsen auf vier Rollen gelagert. Der Arbeiter dreht das Fass, an den über dem Boden vorspringenden vorderen Rand fassend, einmal nach rechts, das nächste Mal nach links um seine Achse, so dass der sonst nöthige freie Raum wegfällt und in jeder Fassreihe durch drei Fässer ausgefüllt werden kann. Als weiterer Vortheil dieser Anordnung ist noch der geringere Kraftaufwand beim Drehen der Fässer zu erwähnen. Zur Controle, ob das vorgeschriebene Rollen der Fässer durch die Arbeiter auch wirklich geschehen ist, befindet sich an jedem Fass eine halbkreisförmige Rinne, in

1) Compt. rend. 92 p. 1420.

der sich eine kleine Kugel bewegt, welche, je nachdem das Fass n rechts oder links gedreht wird, auf die entsprechende Seite rollt vorn durch eine eingekittete Glasplatte geschlossen und dadurch Arbeiter unzugänglich ist. — Michaëlis selbst (*D. R. P. Nr. 14, und 15,458) verwendet zum bequemen Wälzen der Fässer ein Schau lager, für Luft-Ein- und Austritt selbstthätig schliessende Ventile.

Einen Eintauch-Essigbilder hat Fr. Michaëlis in Lux burg (*D. R. P. Nr. 13,284 u. 14,050) angegeben. Etwas über Oberfläche der in Essig zu verwandelnden Flüssigkeit *B* (Fig. 64 dem Holzgefäss *A* sind kleine Oeffnungen *c* für den Lufteintritt an bracht. Der durch ein Gegengewicht an der Stange *e* schwebend haltene, mit Siebboden versehene Behälter *E* ist mit Hobelspänen gef und oben mit einem Rohransatz *f* zum Austritt der bei *c* eintreten Luft versehen, während ein bei *d* angebrachter Gummiring den direk Austritt der Luft aus dem Gefäss *A* hindert. Der Behälter *E* w wiederholt in das Essiggut eingetaucht, bis der Alkohol völlig in Es säure übergeführt ist[1]).

O. F. Boomer und H. R. Randall (*D. R. P. Nr. 14,9 befestigen in ihrem Apparate zur Herstellung von Ess (Fig. 65) mehrere Reihen, an der oberen Fläche etwas gekrümm Bretter *B* genau übereinander, an deren unteren Seite eine Längsripp

Fig. 64.



Fig. 65.



hervorragt. Jedes Brett und jede Rippe werden durch eine deckung *D* aus Tuch oder anderem Material überzogen, welches dicht an die abgerundete Oberfläche anlegt, jedoch durch die Län rippe *C* von der unteren Fläche des Brettes abgehalten wird, so d die zwei Tuchflächen unter einem Winkel unter jedem Brett zusamm treffen, und zwar, dass derselbe genau über der Mitte des zunä

1) Vergl. Dingl. Journ. 241 p. *40 und *456.

unterhalb liegenden Brettes liegt. Nahe dem oberen Theil und dem Boden des Kastens werden Luftlöcher in der Wandung angebracht. Die Flüssigkeit wird in die Tröge *F* geleitet und fliesst durch die Schlitze oder die Oeffnungen in dem Deckel des Kastens hindurch auf die Oberfläche der obersten Bretter, fliesst nun seitlich nach beiden Richtungen, bis die faserartigen Bedeckungen vollständig gesättigt sind, um von den durch die Längsrippen gebildeten Winkeln auf die nächsten unterhalb derselben liegenden Bretter zu laufen, bis die Flüssigkeit unten in den Behälter fliesst.

Zur Darstellung von Essigsäure will A. Wünsche in Egeln (D. R. P. Nr. 13,165) die Essigsäure haltigen Flüssigkeiten in einem Colonnenapparat destilliren. Die übergehenden schwachsauren Flüssigkeiten sollen in Acetat verwandelt oder zur Schnellessigfabrikation verwendet werden, während die concentrirte Säure zurückbleibt.

Die Anwendung des rohen geschmolzenen essigsauren Natriums zur Herstellung von Essigäther ist nach G. Heppe[1]) wenig empfehlenswerth wegen des schwierigen Pulverns und der ungleichen Zusammensetzung des Natriumacetates. Besser ist die aus Holzessig bereitete rohe Essigsäure von 1,04 bis 1,05 spec. Gew., welche zur Beseitigung des Geruches auf jeden Ballon zunächst mit 250 bis 300 Grm. rohem übermangansaurem Kalium versetzt wurde. Die bei Verwendung von freier Essigsäure zurückbleibende Schwefelsäure ist noch zum Aufschliessen von Knochenmehl u. dgl. verwendbar. 150 Kilogrm. geschmolzenes essigsaures Natrium, 150 Kilogrm. Spiritus von 93 Proc. Tralles und 135 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. wurden in einer grossen kupfernen Destillirblase, dessen unterer Theil doppelwandig war, mittelst Dampf in 3 Abtheilungen destillirt, wozu im Ganzen 7 1/2 Stunden Dampf, also für jeden Posten 2 1/2 Stunden Dampf, nöthig waren. Für das Stossen des essigsauren Natrons und die Bedienung der Blase u. s. w. war 1 Mann zu 2 Tagen Arbeit anzusetzen. Am folgenden Tage wurden wieder 100 Kilogrm. Natriumacetat, 100 Kilogrm. Alkohol und 90 Kilogrm. Schwefelsäure in 2 Partien destillirt und 104 Kilogrm. Rohäther, am Tage zuvor dagegen aus den 3 Portionen 283 Kilogrm. Rohäther erhalten, im Ganzen also 387 Kilogrm. Von einer anderen Sorte essigsauren Natriums wurden 250 Kilogrm. mit 250 Kilogrm. Alkohol und 225 Kilogrm. Schwefelsäure in 5 einzelnen Partien destillirt und hieraus im Ganzen nur 363 Kilogrm. Rohessigäther erhalten. Der rohe Essigäther wurde mit Kalk geschüttelt und dann nach dem Abgiessen vom Bodensatze mit Dampfheizung rectificirt. Obige 387 Kilogrm. roher Aether gaben hierbei z. B. mit 7,5 Kilogrm. Kalk 25 Kilogrm. essigsaures Calcium, welches von Neuem auf Essigäther verarbeitet wurde, und bei der Destillation folgende Fractionen:

1) Chem. Zeit. 1881 p. 319.

34 Kilogrm. Essigäther von	0,895 spec. Gew. gab	30 Proc. an Wass	
56,5	0,900	34	
54	0,896	38	
59	0,895	44	
54	0,895	44	
25,5	0,900	56	
51	0,897	72	

250 Kilogrm. essigsaures Natrium, 250 Kilogrm. Alko 225 Kilogrm. Schwefelsäure ergaben somit 334 Kilogrm. re Essigäther. Dagegen gaben 70 Kilogrm. Essigsäure, 55 Kilo procentiger Alkohol und 35 Kilogrm. Schwefelsäure 69 Kilog äther und nach dem Neutralisiren mit Kalk 50,5 Kilogrm. re Essigäther von 0,890 spec. Gew., welcher 40 Proc. an Wasse Der erhaltene Aether wird durch Schütteln mit Wasser, Entwä Potasche und Rectificiren zu absolutem Essigäther verarbeitet, theils aber durch geeignete Mischung der stärkeren Destillate schwächeren Aethern oder mit reinem Alkohol auf die Stärk lichen Handelssorten gebracht. Davon giebt der sogenannte von 0,904 spec. Gew. 10 Proc. an Wasser ab, der Aether cus birectificatus von 0,890 spec. Gew. giebt 40 Proc Aether aceticus rectificatus von 0,875 spec. Gew. sog 72 Proc. an Wasser ab.

Verbindungen von Chlorcalcium mit fetten S A. Lieben[1]) hat durch Einwirkung von wenig Wasser gesättigte Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure die Ve $CaCl_2 . 2 C_4H_8O_2 . 2 H_2O$, durch Verdunstung einer solchen $CaCl_2.Ca(C_4H_7O_2)_2.4C_4H_8O_2$ und durch Trocknen der ersten dung: $CaCl_2.C_4H_8O_2$ erhalten. Diese Verbindungen sind wo moleculare aufzufassen (vgl. S. 392).

Zur Herstellung der Lävulinsäure oder der β-A pionsäure werden nach B. Tollens[2]) 1500 Grm. Zucker mit 1 Wasser und 100 Grm. concentrirter Schwefelsäure in einem n flusskühler versehenen Kolben etwa 20 Stunden im Wasserbad Man trennt durch Abpressen die gebildeten Huminsubstanzen die Flüssigkeit nochmals längere Zeit im Wasserbade und sch Huminsubstanz abermals ab. Die Flüssigkeit wird mit 100 bis gepulvertem Marmor neutralisirt, auf 1500 Grm. abgedampft, bildete Gyps abgeschieden, mit etwa 50 Grm. Schwefeläther und die Lävulinsäure mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether destillirt, der Rückstand der fractionirten Destillation unterwo der zwischen 225 und 250° übergehende Theil nochmals mit carbonat gesättigt. Man filtrirt und dampft auf dem Wasser bis ein Tropfen auf einem Glasplättchen nach dem Erkalten Jetzt lässt man den Inhalt der Schale etwas abkühlen und r

1) Monatsh. f. Chemie 1881 p. 919.
2) Liebig's Annal. 206 p. 208, 233 und 257.

,25 Vol. 95procentigen oder absoluten Alkohol ein. Nach dem Ertarren der Masse wird sie ausgepresst, die Mutterlauge eingedampft der, wenn sie zu unrein geworden sein sollte, nach dem Verjagen des lkohols und Zusatz von Schwefelsäure mit Aether ausgeschüttelt u. s. w. as Salz $Ca(C_5H_7O_3)_2 . 2 H_2O$ wird dann durch Umkrystallisiren aus Vasser weiss erhalten. Um freie Lävulinsäure zu bekommen, löst man s Calciumsalz in Wasser, kocht, versetzt mit der berechneten Menge xalsäure und giebt nach Bedarf Spuren Oxalsäure oder Calciumcarnat hinzu. Man filtrirt, dampft im Wasserbade ab und lässt über hwefelsäure zu Krystallen erstarren, welche bei 31 bis 32° schmelzen. as Silbersalz dieser Säure entspricht der Formel $AgC_5H_7O_3$. In entrechender Weise wird Lävulinsäure aus den übrigen Zuckerarten gennen. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Lävulinure entstehen Bernsteinsäure, Essigsäure, Kohlensäure, Oxalsäure, yanwasserstoff und wahrscheinlich Ameisensäure.

Die bei der Herstellung von Weinsäure erhaltene Mutterge wird nach F. Dietrich (Oester. P. v. 6. Juli 1880) auf 20 s 25° B. verdünnt, dann wird der grösste Theil (0,9) der darin rhandenen freien Schwefelsäure mit Kalk abgestumpft und die trirte Lösung mit einer Lösung von neutralem weinsaurem Kalium fällt.

Zur Erkennung von Weinsäure versetzt H. Fenton[1]) die untersuchende Lösung mit Eisenchlorür, zwei Tropfen Wasserstoffperoxyd und überschüssigem Alkali; bei Gegenwart von Weinsäure ird die Flüssigkeit schön violett. — Die Bestimmung der Weinäure, Aepfelsäure und Citronensäure lässt sich nach . W. Clarke[2]) mit übermangansaurem Kalium in derselben Weise usführen, wie die der Oxalsäure.

Gährung der Weinsäure. Bei der Bacteriengährung des mmoniumtartrates entsteht nach F. König[3]) namentlich Bernsteinäure, wenig Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure, während weinsures Calcium bei der Bacteriengährung vorwiegend Essigsäure neben Kohlensäure, Propionsäure und geringen Mengen höherer Säuren, aber eine Bernsteinsäure liefert.

Um Brenztraubensäureäthyläther darzustellen, versetzt an nach C. Böttinger[4]) ein Gemisch gleicher Raumtheile Brenzraubensäure und Alkohol vorsichtig mit dem halben Volumen concenrirter Schwefelsäure. Die wieder erkaltete Flüssigkeit wird in Aether egossen, welcher auf Wasser schwimmt. Brenztraubensäureäthyläther, leine Mengen Essigäther, etwas Alkohol werden von dem Aethyläther ufgelöst und bleiben nach dessen Verdunsten zurück.

---

1) Chemic. News 43 p. 110.
2) Americ. chem. Journ. 3 p. 201.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 211.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 316.

Gewinnung von Cyanverbindungen. Wenn man V. Adler in Wien (*D. R. P. Nr. 12,351) die Oxyde, Hydrate Carbonate der Alkalien oder des Baryums und Strontiums mit Koh einer Stickstoffatmosphäre glüht, so werden diese völlig in Cyanide geführt, namentlich, wenn fein vertheiltes Eisen zugegen ist. Zu Zweck werden Holzkohle, Koks, Sägespäne u. dgl. mit den entspre den Lösungen getränkt und erhitzt. Um das fein vertheilte Eis erhalten, soll die Kohle mit einer Lösung von Eisensulfat oder E chlorür getränkt, dann unter Ueberleiten von Wasserdampf ge werden. Für je 1 Aeq. Eisen sollen 3 Aeq. der Alkalien und lischen Erden verwendet werden. Um den erforderlichen Stic darzustellen, soll man atmosphärische Luft oder Feuergase durch Lösung von Schwefelalkalien oder Schwefelbaryum leiten. Cya bindungen werden ferner erhalten durch Glühen der Sulfate oder S der Alkalien mit Kalk und Kohle im Stickstoff, oder mit Kohle, und Eisen oder Zink und Kupfer.

Zur Gewinnung der in den Vereinigten Staaten vielfach als A mittel verwendeten gereinigten Oelsäure löst Saunde 60 Th. Oelseife in 240 Th. Wasser, versetzt mit 10 Th. Schwefel kocht auf, wäscht die Oelsäure mit 60 Th. heissem Wasser und dann in derselben 4 Th. Bleioxyd. Die noch warme Bleiseife wir 60 Th. auf 65⁰ erwärmtem Spiritus von 0,82 spec. Gew. gemischt, dem Absetzen die Lösung des Bleioleats mit Salzsäure zersetzt un abgeschiedene Oelsäure wiederholt mit Wasser gewaschen.

Durch Oxydation des Ricinusöles mit Salpetersäure erh F. Gantter und C. Hell[2]) ausser Korksäure die in dünnen Bl krystallisirende, bei 106⁰ schmelzende Azelaïnsäure, deren neu Kaliumsalz der Formel $K_2C_9H_{14}O_4$ entspricht.

Untersuchung des Türkischrothöles. Zur Bestim des Fettsäuregehaltes bringt L. Brühl[3]) 50 Grm. des zu untersu den Oeles in einen Messcylinder, schüttelt zur Zersetzung der ricinusölsauren Alkalien mit 20 Grm. verdünnter Schwefelsäure (1 und zieht die Sulforicinusölsäure mit 30 Kubikcentim. Aether Brühl fand so in 50 Grm. Türkischrothöl 30,9 Grm., entspre 61,9 Proc. Sulforicinusölsäure von 0,9261 spec. Gew., während d Türkischrothöles 0,998 betrug. Die nach dem Verdampfen des Ae in obiger Weise erhaltene Sulforicinusölsäure enthält so geringe M freier Schwefelsäure, dass dadurch die praktische Brauchbarkeit Untersuchung wohl nicht beeinträchtigt wird.

Tabelle der Volumgewichte von Brechweinstein-Lösu bei 17,5⁰ von G. Streit[4]).

---

1) Le Technolog. 1880 p. 457.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 560.
3) Berichte der österreich. chem. Gesellschaft 1881 p. 47.
4) Dingl. Journ. 239 p. 168.

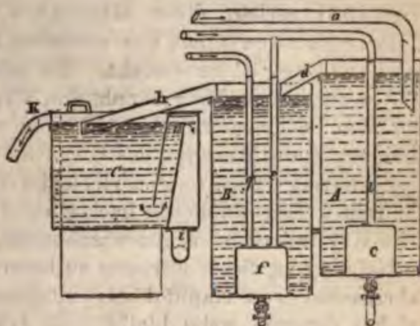
Procent-Brechwein-stein	Vol.-Gew.	Procent Brechwein-stein	Vol.-Gew.	Procent Brechwein-stein	Vol.-Gew.
0,5	1,005	2,5	1,015	4,5	1,031
1,0	1,007	3,0	1,018	5,0	1,035
1,5	1,009	3,5	1,022	5,5	1,038
2,0	1,012	4,0	1,027	6,0	1,041

Die Procente Brechweinstein stimmen für die Färbereipraxis nahe genug mit den Graden Baumé überein.

Aromatische Verbindungen.

Zur Trennung des Theeres vom Ammoniakwasser lässt Kunath in Danzig (*D. R. P. Nr. 15,255) den rohen Theer durch Rohr *a* (Fig. 66) in ein Gefäss *A* fliessen. Dieses wird, wie auch der Behälter *B* mittels Dampf geheizt, welcher durch die Röhren *b*, *e* und *g* in die Heizkammern *c* und *f* eintritt. Die Scheidung der wässerigen Flüssigkeit vom Theer soll nun dadurch erfolgen, dass der erwärmte Rohtheer beim Ueberfliessen von *A* nach *B* und *C* in den breiten Rinnen *d* und *h* zu einer flachen Schicht ausgebreitet wird. Schliesslich läuft der Theer über eine Scheidewand nach *i* ab, während das Ammoniakwasser bei *k* abfliesst.

Fig. 66.



R. Rieth in Bonn (Engl. P. 1880 Nr. 3218) will zur Destillation von bituminösem Schiefer, Steinkohlen u. dgl. diese in einer Retorte nur mässig erhitzen, die entwickelten Dämpfe absaugen, durch Kühler leiten und die nicht verdichteten Gase in die Retorte zurückführen.

Zur Verarbeitung des Theeres destillirt C. M. Warren in Paris (D. R. P. Nr. 12,933) von etwa 40 Tonnen Steinkohlentheer in bekannter Weise Kreosot, Naphtalin und Anthracen ab, setzt dann dem noch flüssigen Rückstande etwa 7,5 Tonnen heisse Petroleumrückstände unter Umrühren hinzu und destillirt weiter. Dieses letzte Destillat wird gesondert auf Anthracen verarbeitet. Der Rückstand wird zu Bedachungen, Asphaltpflasterungen u. dgl. verwendet. Durch dieses Verfahren soll wesentlich mehr Anthracen gewonnen werden als früher. — G. W. Davey in Barking (Engl. P. 1880 Nr. 2666) will

während der Destillation des Theeres heisse Luft bis auf den Boden der Retorte eintreiben.

Um das rohe Benzol von Schwefelkohlenstoff zu reinigen, wird es nach B. Nickels[1]) mit etwa 10 Proc. einer gesättigten Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol geschüttelt, worauf Kaliumsulfocarbonat auskrystallisirt. Das Benzol wird dann mit Wasser gewaschen, schliesslich mittels Gyps entwässert. Zur technischen Reinigung kann man auch eine Lösung von Kali in Methylalkohol verwenden, wenn man keine Destillationscolonnen zur Verfügung hat. In derselben Weise wird Toluol von Schwefelkohlenstoff befreit. — W. Smith[2]) fand in dem unter 80° siedenden Theile von Steinkohlenbenzin 5,9 Proc. Schwefelkohlenstoff und Amylene, aber keinen Aethylalkohol.

S. Clift in The Morfa, Wales (Engl. P. 1880 Nr. 967) behandelt die Theeröle mit Alkalien und zerlegt die Lösungen durch Einleiten von Kohlensäure um einerseits die Phenole, andererseits das Alkalicarbonat zu gewinnen. — J. Gill in Manchester (Engl. P. 1880 Nr. 1456) zerlegt diese alkalischen Lösungen mit Schwefligsäure. F. Reingruber[3]) hat das zwischen 220 und 270° siedende Steinkohlentheeröl untersucht. Es gelang ihm, das zwischen 242 bis 243° destillirende Methylnaphtalin, $C_{11}H_{10}$, abzuscheiden. Naphtalin fand sich in Fractionen bis 253° und von 250° an begannen die Ausscheidungen des Acenaphtens.

Reinigung des Naphtalins. Bekanntlich röthet sich selbst sehr rein weisses Naphtalin nach einiger Zeit an der Luft und erst mehrfache Krystallisationen, Auswaschungen, Destillationen u. dgl. vermögen die Neigung zu dieser Färbung zu beseitigen. Nun verlangen aber die Fabrikanten von Naphtol ein möglichst chemisch reines Naphtalin, welches dauernd weiss bleibt. G. Lunge[4]) ging nun von der Annahme aus, dass die Röthung des Naphtalins von einer Spur Phenol herrühre und dass dessen Röthung auf einem Oxydationsprocesse beruhe, vielleicht auf einer Bildung von Aurin: $2\,C_6H_6O + C_7H_8O + 3\,O = C_{19}H_{14}O_3 + 3\,H_2O$. Durch vorgängige Oxydation würden sich daher diejenigen Verbindungen sofort bilden, welche sonst allmählich das Phenol oder Naphtalin röthen und dann durch Destillation zurückgehalten werden können. Lunge empfiehlt dem entsprechend folgendes Reinigungsverfahren. Das Rohnaphtalin wird meist aus den Oelen gewonnen, welche nach der Behandlung des „Mittelöles“ mit Natronlauge (zur Gewinnung von Phenol) zurückbleiben; es scheint daher angezeigt, gleich mit der Einwirkung von Säure zu beginnen. Hätte man dagegen direkt aus den Theerölen auskrystallisirtes Naphtalin vor sich, so wäre eine vorgängige Behandlung mit Alkalien am Platze. Man

1) Chemic. News 43 p. 148 und 250.
2) Chemic. News 44 p. 138.
3) Liebig's Annal. 206 p. 367.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1755.

hmilzt das Rohnaphtalin und setzt eine gewisse Menge Schwefelsäure ı. Im Grossen wird dazu jedenfalls 5 bis 10 Proc. 66°-Säure vom ewichte des Naphtalins ausreichen; von 60°-Säure wird natürlich etwas ehr gebraucht. Wenn das flüssige Naphtalin und die Säure gut mit nander verrührt sind, setzt man allmählich 5 Proc. vom Gewichte des aphtalins fein geriebenen Braunstein oder noch besser regenerirtes angandioxyd (getrockneten Weldonschlamm) zu und erhitzt auf dem 'asserbade 15 bis 20 Minuten, bis keine weitere Einwirkung mehr ntritt. Man lässt nun erkalten, schmilzt den Naphtalinkuchen mehr-als mit Wasser, zuletzt mit Zusatz von etwas Natronlauge und wieder it reinem Wasser. Im Grossen brauchte man nicht das Erstarren des aphtalins abzuwarten, sondern könnte die Säuren und Waschwässer mer durch Ablassen mit Hähnen von dem flüssigen Naphtalin trennen ıd gleich weiter arbeiten. Eine wiederholte Behandlung mit Säure ler eine solche mit starker Natronlauge erwies sich als völlig unnöthig. ass man statt Braunstein andere Oxydationsmittel wird anwenden önnen, ist ganz selbstredend; weitere Versuche hierüber erschienen nöthig, da ein billigeres Reagens kaum aufgefunden werden wird; lbst ein Luftstrom dürfte nicht billiger, dabei aber weniger wirksam in und würde jedenfalls viel Naphtalin mit fortführen. Der schliess-h gewonnene Kuchen wird nun destillirt, wobei weitaus die Haupt-asse ganz constant innerhalb 1 bis 2 Temperaturgraden übergeht und s Reinnaphtalin aufgefangen wird. — Nach W. Staveley[1]) wird in heerdestillationen auch dadurch völlig reines Naphtalin erhalten, dass an das Destillat von 0,95 bis 1,0 abkühlt, das auskrystallisirte Naph-lin in einer hydraulischen Presse von den Oelen befreit und nochmals ctificirt.

Korktheer. Der bei der Verarbeitung von Korkabfällen auf euchtgas erhaltene rothbraune Theer gab nach L. Bordet[2]) bei der actionirten Destillation 27 Proc. leichtes, bei 210° übergehendes Oel, elches wesentlich aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, namentlich enzol und Toluol mit etwas Naphtalin besteht. Das schwere Oel ent-ält Anthracen und wenig Phenol. Die bei der Gasbereitung verdich-te wässerige Flüssigkeit enthält Methylalkohol, Essigsäure und Am-oniak nebst wenig Methylamin, Propionsäure und Cyanwasserstoffsäure.

W. Rudnew[3]) bespricht die Verarbeitung des Petroleum-astheeres. Man bereitet in der Gasfabrik zu Kasan hydrogenisirtes 'etroleumgas, indem man das mit Wasser vermischte Erdöl in Retorten ersetzt. Um die Bildung von grossen Mengen Retortenkohle zu ver-eiden, bringt man einmal täglich in jede Retorte eine kleine Ladung n Sägespänen; doch ist die Menge der letzteren so gering, dass die s derselben gebildeten Zersetzungsprodukte keinen bemerkbaren Ein-ıss auf die Zusammensetzung und Eigenschaften des Gases und Theers

1) Chemic. News 44 p. 85 und 142.
2) Compt. rend. 92 p. 728.
3) Dingl. Journ. 239 p. 72.

ausüben können. Die Fabrik verarbeitet jährlich ungefähr 491,400 Kilogramm (30,000 Pud) Erdöl aus Baku und erhält dabei 13,100 bis 16,380 Kilogrm. (8000 bis 10,000 Pud) Theer. Derselbe ist flüssig und konnte deshalb keine unmittelbare Anwendung finden, ein Umstand, welcher die Direktion der Gasanstalt veranlasste, eine Verarbeitung desselben vorzunehmen. Der Theer wird, ohne vorher das Wasser zu trennen, der Destillation in einem grossen eisernen Kessel durch direktes Feuer unterworfen. Zuerst gehen leichte Oele mit Wasser über, später destillirt Naphtalin. Die leichten Oele werden nochmals rectificirt, mit concentrirter Schwefelsäure und Aetzkalk behandelt und zuletzt mit Wasser ausgewaschen. Die auf diese Weise gereinigten Oele werden der fractionirten Destillation unterworfen. Der zwischen 80° und 83° gesammelte Antheil ist fast reines Benzol. Die vor 80° und nach 83° übergehenden Antheile des Destillates werden vereinigt und die erhaltene Flüssigkeit wird Benzin genannt. Berücksichtigt man die Zusammensetzung dieser Produkte, so ist es ersichtlich, dass bei der Anwendung passender Destillirapparate aus Petroleumgastheer ganz reines Benzol und Toluol bereitet werden können. Nach dem Abdestilliren des Naphtalins unterwirft man den Theer keiner weiteren Verarbeitung; doch besteht die Absicht, später die Gewinnung des Anthracens vorzunehmen. Phenol enthält dieser Theer fast gar nicht.

Wird der bei der Rectification des californischen Erdöles in der Blase bleibende Rückstand bei starker Glut der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man eine grüngelbe krystallinische Masse, welche nach C. Gräbe und J. Walter[1]) mit dem Picen aus dem Braunkohlentheer (vgl. Jahresb. 1880 S. 449) identisch ist. Das reine Picen, $C_{22}H_{14}$, bildet farblose Krystalle, welche bei 330 bis 335° schmelzen und bei 520° sieden. Das Picen gehört anscheinend in die Reihe von Phenanthren und Chrysen, welche demnach aus folgenden Kohlenwasserstoffen besteht:

Benzol	Siedepunkt	80,5°
Naphtalin	„	217,0
Phenanthren	„	335,0
Chrysen	„	436,0
Picen	„	520,0

Wahrscheinlich ist das von H. Morton im Erdöl aufgefundene Thallen unreines Picen.

W. Kelbe[2]) hat den bei 190 bis 200° siedenden Antheil der Harzessenz (vgl. Jahresb. 1880 S. 449) mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° erwärmt, und die entstandene Sulfosäure in das Bleisalz $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Pb.3H_2O$ übergeführt. Der durch Erhitzen des Bleisalzes mit Salzäure erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ ist eine farblose, das

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 175.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1240.

Licht stark brechende Flüssigkeit, die dem Metaisocymol ähnlich riecht und 186 bis 188⁰ siedet. Mit Chromsäuremischung gekocht, wird er langsam zu Isophtalsäure oxydirt. — A. Renard[1]) hat aus den Destillationsprodukten des Colophoniums ausser Heptan, C_7H_{12}, die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$ abgeschieden (vgl. Jahresb. 1880 S. 449).

Die Bestandtheile des Holztheeres wurden von F. Tiemann und P. Koppe[2]) untersucht. Nach den Untersuchungen von Reichenbach, Gorup-Besanez, Hlasiwetz, Hofmann u. A. enthalten die von 180—300⁰ siedenden Antheile der sauren Holztheeröle: Phenol $C_6H_5.OH$, Parakresol $C_6H_4.CH_3.OH$, α-Metaxylenol oder Phlorol $C_6H_3(CH_3)_2OH$, Guajacol $C_6H_4.OCH_3.OH$, Kreosol $C_6H_3.CH_3.OCH_3.OH$, Dimethyläther der Pyrogallussäure $C_6H_3(OCH_3)_2OH$, Dimethyläther der Methylpyrogallussäure $CH_3.C_6H_2(OCH_3)_2OH$ und den Dimethyläther der Propylpyrogallussäure $C_3H_7.C_6H_2(OCH_3)_2OH$. Von den angeführten Verbindungen sind durch blosses Fraktioniren nur zwei aus den sauren Holztheerölen einigermaassen zu isoliren, nämlich das Phenol und der Dimethylpropylpyrogallussäureäther. Das erstere siedet am niedrigsten, der letztere am höchsten von den in Frage kommenden Stoffen. Das Parakresol ist durch Oxydation seines Methyläthers leicht in Anissäure, das α-Metaxylenol (Phlorol) durch eine geeignete Oxydation in α-Oxyisophtalsäure überzuführen, Guajacol und Kreosol bilden in Alkohol-Aether nahezu unlösliche Kaliumsalze, der Dimethyläther der Pyrogallussäure geht, wie A. W. Hofmann gezeigt hat, bei der Einwirkung oxydirender Stoffe in Cedriret über und ein Gemisch von Natriumhydrat und den Dimethyläthern der Pyrogallussäure und der Methylpyrogallussäure wird durch Erwärmen an der Luft in pittakallsaures (eupitonsaures) Natrium umgewandelt.

Die Verf. haben nun die von 195 bis 240⁰ siedenden Antheile roher, saurer Holztheeröle in folgender Weise untersucht. Die in dem doppelten Volum Aether gelösten sauren Oele werden mit fünfprocentiger Kalilauge geschüttelt, so lange diese noch phenolartige Verbindungen aufnimmt. Die sauren Oele gehen dabei in die Kalilauge über, während die indifferenten Oele in dem Aether zurückbleiben. Aus der ätherischen Lösung wird der Aether abdestillirt, der Rückstand längere Zeit auf 110⁰ erhitzt, um hartnäckig zurückgehaltene Reste von Aether zu verjagen, und dann einer häufig wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. Es gelingt auf diese Weise lange Zeit klar bleibende, hellgelb gefärbte Destillate zu erhalten, welche in Alkalilauge unlöslich sind, welche daher als indifferente Oele bezeichnet werden. Die verdünnte Kalilauge, welche die in den Theerölen vorhandenen phenolartigen Verbindungen enthält, wird zur Abtrennung von Spuren mechanisch mitgerissener indifferenter Oele wiederholt mit reinem Aether ge-

1) Compt. rend. 92 p. 887.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 2005.

schüttelt und, wenn dieser derselben wahrnehmbare Mengen von Oelen nicht mehr entzieht, mit Salzsäure angesäuert. Um die dadurch in Freiheit gesetzten Phenole möglichst vollständig abzuscheiden, sättigt man die Flüssigkeit zweckmässig mit Kochsalz und nimmt die sauren Oele in Aether auf. Man wäscht die ätherische Lösung mit Wasser, um mitgerissene geringe Mengen von Kochsalz u. s. w. abzutrennen, entfernt den Aether und das Wasser durch Destillation und schliesslich durch Erhitzen des Rückstandes auf etwa 110° und siedet die dadurch gewonnenen sauren Oele einmal über. Man vermischt das Destillat mit seinem halben Volum Aether und zwei Volumen einer gesättigten alkoholischen Kalilauge. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei stark und gesteht in wenigen Minuten zu einem gelben Krystallbrei. Sobald die Temperatur auf etwa 15° gesunken ist, bringt man die Masse in ein Colirtuch aus starkem Leinenzeug und setzt sie in einer Schraubenpresse einem allmälig gesteigerten, möglichst starken Druck aus. Wenn dabei Flüssigkeit nicht mehr austritt, wird der Druck aufgehoben, der im Colirtuch gebliebene Brei gehörig durchgeknetet und von Neuem gepresst. Man wiederholt diese Operationen, bis der Presskuchen Flüssigkeit nicht mehr ausgiebt, vollkommen fest und dabei bröckelig geworden ist und, zwischen Fliesspapier gedrückt, keinen Fleck mehr erzeugt. Aus der abgepressten Flüssigkeit werden Alkohol und Aether abgedunstet. Nach Hinzufügen von etwas Wasser setzt man die in dem Rückstand vorhandenen Phenole durch Salzsäure in Freiheit, nimmt sie in Aether auf, siedet den Aether ab und unterwirft die so isolirten Oele der Destillation. Das Destillat wird in der beschriebenen Weise von Neuem mit alkoholisch-ätherischer Kalilauge behandelt. Man presst die ausgeschiedenen Krystalle ab, setzt die in der Mutterlauge vorhandenen Phenole wieder in Freiheit, destillirt sie und wiederholt diese Operationen, bis man schliesslich Oele gewinnt, aus denen durch alkoholisch-ätherische Kalilauge Krystalle nicht mehr abgeschieden werden, selbst wenn man das Gemisch längere Zeit einer Temperatur von —15° aussetzt, und welche einer ätherischen Lösung durch ganz verdünnte Kalilauge vollständig entzogen werden. Verf. bezeichnen diese Oele vorläufig als Kresolöle, da sie Kresole und Homologe derselben enthalten. Wahrscheinlich kommen in den indifferenten Oelen neutrale Methyläther verschiedensäuriger Phenole vor und bestehen die Kresolöle zum grossen Theile aus Kresol und Homologen desselben. Es unterliegt ferner keinem Zweifel mehr, dass in den Guajacolölen Guajacol und Kreosol sich befinden. Dampfdichtbestimmungen zeigten, dass die indifferenten Oele keinenfalls ausschliesslich aus den Methyläthern der in den Holztheerölen aufgefundenen Phenole bestehen; sie enthalten voraussichtlich auch Kohlenwasserstoffe, und weitere Versuche sind erforderlich, um eine Trennung zunächst der verschiedenen Körperklassen herbeizuführen. Die als Kresolöle bezeichneten sauren Oele bestehen keineswegs ausschliesslich aus Kresolen und Homologen desselben, sondern sind noch durch andere Verbindungen, wahrscheinlich Guajacol und Homologe

desselben verunreinigt. Die bis 205° übergehenden Fractionen enthalten wesentlich nur Guajacol, von 215 bis 225° geht fast in reines Kreosol über und in den über 230° siedenden Fractionen, von welchen übrigens nur geringe Mengen erhalten wurden, ist voraussichtlich ein Homokreosol bez. ein Dimethylguajacol vorhanden.

Durch Einwirkung von Ozon auf Benzol wird dasselbe nach A. R. Leeds[1]) in Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure verwandelt. Wasserstoffsuperoxyd führt dasselbe in Phenol über.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Mono-, Di- und Tribrombenzol hat J. Herzig[2]) untersucht. Erhitzt man Monobrombenzol mit 10 Th. Schwefelsäure, so erhält man nach etwa 8 Stunden eine braune Lösung verschiedener bromirter Benzolsulfosäuren. Durch Ausschütteln mit Aether erhält man Dibrombenzolsulfosäure, deren Kaliumverbindung, $C_6H_3Br_2KSO_3$, in wasserfreien glänzenden Blättchen erhalten wird. Die in Aether unlösliche Flüssigkeit giebt monobrombenzoldisulfosaures Kalium, $C_6H_3Br(KSO_3)_2$. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Paradibrombenzol wurde Tetrabrombenzol, $C_6H_2Br_4$, und Hexabrombenzol, C_6Br_6, erhalten, während das Tribrombenzol mit Schwefelsäure vorwiegend Hexabrombenzol giebt.

Eine neue Azobenzoldisulfosäure erhielt J. V. Janovsky[3]) durch Behandlung von Azobenzol mit 6 Th. Pyroschwefelsäure bei 135°. Nach dem Verdünnen mit 4 Th. Wasser krystallisirt die Monosulfosäure des Azobenzols heraus, die Disulfosäure, $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2.2H_2O$, bleibt in Lösung. Letztere Verbindung erhält man besser durch Erwärmen von Azobenzol mit 5 Th. krystallisirter Pyroschwefelsäure auf 150°. Die Säure krystallisirt beim langsamen Verdunsten in büschelförmig gruppirten, orangerothen, leicht zerfliesslichen Nadeln. Erhitzt man Azobenzol mit krystallisirter Pyroschwefelsäure auf 210°, so tritt plötzlich ein Aufwallen unter theilweiser Verkohlung ein, die Temperatur steigt plötzlich auf 235° (bei etwa 5 Grm. Azobenzol und 25 Grm. Säure) unter Entbindung von Schwefeldioxyd. Wird die Reactionsmasse mit Wasser ausgekocht, so bilden sich beim Erkalten monokline, brillantglänzende, wasserhelle Krystalle; dieselben verwittern leicht an der Luft (Wasser 9,87 Proc.) und geben bei der Analyse 48,22 Proc. SO_3, woraus sich der Schwefelgehalt von 19,29 berechnet. Derselbe sowie ihr Verhalten deuten auf eine Sulfisäure des Azobenzols. Die Mutterlauge dieser Substanz liefert pyramidenförmige Krystalle, welche wegen Mangel an Substanz noch nicht untersucht werden konnten. — Nach H. Limpricht[4]) wird Azobenzol nach und nach in 5 bis 8 Th. rauchende Schwefelsäure, die in einem Oelbade auf 130° erwärmt ist, eingetragen. Nach Beendigung des Eintragens wird

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 975.
2) Monatsh. der Chemie 1881 p. 192.
3) Monatsh. der Chemie 1881 p. 219.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1356.

noch etwa 2 Stunden auf 150 bis 170° erhitzt, wobei Entwickelung von Schwefligsäure zu vermeiden ist, und die braune dickölige Masse dann in Wasser gegossen. Nach der Neutralisation mit Kalkhydrat wird die colirte Flüssigkeit abgedampft, das in Krusten sich absetzende Calciumsalz mit kohlensaurem Kalium in das Kaliumsalz übergeführt und dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren in die Salze zweier isomerer Azobenzoldisulfosäuren zerlegt. Die Säure aus dem schwer löslichen Kaliumsalze wird mit α, die mit dem leicht löslichen mit β bezeichnet. Die α-Azobenzoldisulfosäure, $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2.H_2O$ bildet über Schwefelsäure getrocknet zerfliessliche, concentrisch gruppirte, rothe Nadeln.

Zur Herstellung von Benzoësäure, Benzoësäureäther und Benzaldehyd empfiehlt E. Jacobsen in Berlin (D. R. P. Nr. 13,127) ausser Chlorzink und essigsaurem Zink (Jahresb. 1880 S. 453) jetzt auch die Anwendung beliebiger anderer Salze der erwähnten Metalle, deren Oxyde, Hydroxyde und der Metalle selbst. Ferner können nicht allein die Alkohole der Fettreihe mit Benzodi- und trichlorid in Reaction treten, sondern auch aromatische Alkohole.

Die Benzoësäure des Handels und ihre Natriumsalze. Im Handel kommen nach C. Schacht[1]) folgende Benzoësäuresorten vor: Die Harnbenzoësäure, die Toluolbenzoësäure, die angeblich aus Harz sublimirte Benzoësäure, die wirklich aus Siambenzoë sublimirte und die auf nassem Wege daraus dargestellte. Das Verhalten dieser Säuren gegen übermangansaures Kalium zeigte, dass die in den Preislisten der Drogenhandlungen als Acidum benzoicum e gummi sublimatum verzeichnete Benzoësäure eine parfümirte Toluolbenzoësäure ist, während sie früher eine parfümirte Harnbenzoësäure war. Giebt man zu 0,1 Grm. der verschiedenen Benzoësäuresorten in 5 Kubikcentim. Wasser 3 Tropfen einer halbprocentigen Kaliumpermanganatlösung, so tritt nur bei der aus Siambenzoë sublimirten oder auf nassem Wege dargestellten Säure sofortige Entfärbung ein. Löst man je 0,1 Grm. der Benzoësäuren in 3 Kubikcentim. Kalilauge von 1,177 spec. Gew. auf, verdünnt die Lösung mit 3 Kubikcentim. destillirtem Wasser, setzt 5 Tropfen einer $^1/_2$procentigen Kaliumpermanganatlösung hinzu und erhitzt zum Sieden, so geben sämmtliche Benzoësäuren mit Ausnahme der aus Siambenzoë sublimirten und auf nassem Wege erhaltenen tief dunkelgrün gefärbte Flüssigkeiten, in denen sich nach und nach braune Niederschläge absondern, während diese beiden Sorten Benzoësäure sofort entfärbte Flüssigkeiten geben, welche sich über braunen Niederschlägen befinden. Auch nach mehrstündigem Stehenlassen werden die verschiedenen Proben dieselben Erscheinungen zeigen.

Zur Prüfung des benzoësauren Natriums lässt man auf 0,2 Grm. desselben in 5 Kubikcentim. Wasser 5 Tropfen einer halbprocentigen Kaliumpermanganatlösung in der Kälte einwirken. Das

---

1) Archiv der Pharm. 219 p. 321.

echte Natrum benzoicum, gleichviel ob aus sublimirter oder aus krystallisirter echter Gummi-Benzoësäure erhalten, entfärbt das Kaliumpermanganat schon in kurzer Zeit, während alle anderen Sorten dasselbe längere Zeit unzersetzt bestehen lassen. Nach etwa zweistündiger Einwirkung zeigt das echte Natrum benzoicum eine über einem braunen, flockigen Niederschlag befindliche gelblich gefärbte Flüssigkeit, während die anderen Natriumsalze eine dunkelgrüne gefärbte Flüssigkeit entstehen lassen. Nach 24 Stunden ist der Unterschied sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung ein sehr deutlich in die Augen fallender. In ersterer ist die über dem braunen Niederschlag stehende Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt, sobald echtes Salz vorliegt, während bei den anderen Sorten die betreffende Flüssigkeit dunkelgrün gefärbt erscheint. In letzterer dagegen ist bei echtem Natrum benzoicum die Flüssigkeit fast farblos, während dieselbe bei den anderen Sorten hellviolett erscheint. Das im Handel vorkommende benzoësaure Natrium ist trotz der Bezeichnung ex acido benzoico e resina paratum aus Toluolbenzoësäure hergestellt. — Die aus Harz sublimirte Benzoësäure kostet 30 bis 32, die aus Urin 16, die aus Toluol nur 8,5 Mark.

Erhitzt man nach O. Döbner[1]) Benzoësäureanhydrid mit Benzoylchlorid und Chlorzink, so erhält man Benzoylbenzoësäure $C_6H_5CO.C_6H_4COOH$, deren Silbersalz der Formel $AgC_{14}H_9O_3$ entspricht. Die reine Säure krystallisirt in kleinen farblosen Blättchen, welche bei 160° schmelzen.

Nach A. Baeyer in München (D. R. P. Nr. 15,743) wird Paranitrobenzaldehyd durch Behandlung der Paranitrozimmtsäure mittels der bekannten Oxydationsmittel erhalten. Empfehlenswerth ist, die Paranitrozimmtsäure oder die entsprechende Menge eines Aethers desselben in 10 bis 20 G.-Th. concentrirter Schwefelsäure zu lösen und allmälig Salpeter oder Salpetersäure zuzusetzen. Nach Beendigung der Reaction wird der Aldehyd durch Wasser gefällt und in bekannter Weise gereinigt.

Herstellung von Triphenylmethan. Mischt man 1 Molecül Chloroform mit 3 Mol. Benzol und setzt dann allmälig wasserfreies Chloraluminium hinzu, so löst sich dieses nach H. Schwarz[2]) und es bildet sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff als Hauptprodukt Triphenylmethan, der Grundkohlenwasserstoff des Pararosanilins.

Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Benzidin entstehen nach A. Claus und E. Risler[3]) sehr schön gefärbte Flüssigkeiten, deren Farbstoffe jedoch äusserst zersetzlich sind. Mit überschüssigem Chlorwasser wurde ein rother, leicht veränderlicher Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{17}Cl_3N_2O$ entspricht.

Rochleder erhielt i. J. 1842 beim Schmelzen von Hydrobenzamid mit Kali zwei Verbindungen, welche er Benzolon und Benzo-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 647.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1516.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 82.

noch etwa 2 Stunden auf 150 bis [illegible] sich hierb
Schwefligsäure zu vermeiden ist, [illegible] ein erhalten
Wasser gegossen. Nach der [illegible] itzen von salz
colirte Flüssigkeit abgedampft, [illegible] uder[2]) Amid
salz mit kohlensaurem Kalium [illegible] schwefelsauren
durch wiederholtes Umkrystalli [illegible] dem Kochen mit
zoldisulfosäuren zerlegt. Die [illegible] welches bei 99° s
salze wird mit α, die mit dem [illegible] in Eisessig gel
α-Azobenzoldisulfosä [illegible] gefügt. Nach e
Schwefelsäure getrocknet [illegible] und der Niederschl
Nadeln. [illegible] gelbe Nadeln von

Zur Herstellung [illegible] erhalten, welche
äther und Benzalde [illegible] liefert ein gut krystal
(D. R. P. Nr. 13,127) au [illegible] eines gelben Farbst
1880 S. 453) jetzt auch [illegible] nol mit Wasser nach
erwähnten Metalle, deren [illegible] schmelzen. Zur Rei
Ferner können nicht alle [illegible] das käufliche Phe
trichlorid in Reaction [illegible] ssen, die Krystalle ab

Die Benzoësä [illegible] werfen und dann des
salze. Im Handel [illegible] rcin mit Citronensäu
säuresorten vor: Die [illegible] berg[4]) schwach gelb g
geblich aus Harz [illegible] H_8O_4. Wegen der schön
benzoë sublimirte und [illegible] Lösung dieser neuen Verb
Verhalten dieser Säu [illegible] — M. Nencki erhiel
die in den Preisliste [illegible] rbindungen des Reso
gummi sublimatum [illegible] Fettsäuren. — A. C
benzoësäure ist, w [illegible] Oxalsäure auf Resc
war. Giebt man [illegible] des Dinitro- und Tri
5 Kubikcentim. [illegible]
manganatlösung, [illegible] Darstellung der resorcinsulf
auf nassem Weg [illegible] die Barytverbindung, welche
man je 0,1 Grm [illegible] Porzellanschale wird bei g
1,177 spec. Gew [illegible] Schwefelsäure 1 Th. fe
Wasser, setzt 5 [illegible] rühren eingetragen und das
hinzu und erhi [illegible] von 15 Minuten erwärmt s
Ausnahme der [illegible] Temperatur steigt auf 90°
haltenen tief d [illegible] zu einem Krystallbrei; man e
nach braune [illegible] durch Zerdrücken des Brei
Benzoësäure [illegible] Den hygroskopischen Rüc
braunen Nied [illegible]
lassen werden [illegible]

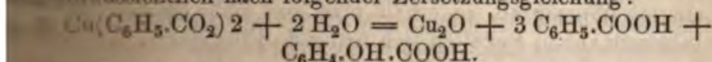
Zur P [illegible]
0,2 Grm. d [illegible]
procentigen [illegible]

1) Arc [illegible]
[illegible] Gesellschaft 1881 p. 443.
[illegible] Gesellschaft 1881 p. 1472.
[illegible]
[illegible] p. 147; 24 p. 125.
[illegible] Gesellschaft 1881 p. 2563.
[illegible] p. 323.
[illegible] p. 331.

... Wasser, sättiget die stark saure Flüssigkeit mit ... kohlensaurem Baryt, filtrirt heiss und concentrirt im ... bis beim Abkühlen das Barytsalz krystallisirt. Es ist ... resorcindisulfosaures Baryum $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Ba$ + ... Ausbeute davon ist nahezu die theoretische.

... stellung der Oxychinoline werden nach Z. H. ... (D. R. P. Nr. 14,976) 1,4 Kilogrm. Ortho-, Meta- ... phenol mit 2,1 Kilogrm. eines der 3 Amidophenole, 6 Kilo- ... von 1,26 spec. Gew. und 5 Kilogrm. Schwefelsäure von ... Gew. auf 130 bis 140° erhitzt. Nach beendeter Reaction ... die flüchtigen Verunreinigungen mit Wasserdampf ab, neu- ... Natron und destillirt nun das flüchtige Orthochinolin mit ... dampf ab. Die anderen Oxychinoline fällt man mit Alkali frac- ... oder man nimmt sie aus der alkalischen Flüssigkeit mit ...

... dung von Salicylsäure. Durch Erhitzen von benzoë- ... Kupfer mit 3 Th. Wasser auf 180° erhielt E. Smith[1]) Salicyl- ... voraussichtlich nach folgender Zersetzungsgleichung:



$$Cu(C_6H_5.CO_2)2 + 2\,H_2O = Cu_2O + 3\,C_6H_5.COOH + C_6H_4.OH.COOH.$$

Zur Prüfung von salicylsaurem Natrium legt man nach ... ssler[2]) auf eine reine Glasplatte je einen breiten Streifen blaues ... rothes Lackmuspapier, feuchtet diese mit destillirtem Wasser an und ... dünn salicylsaures Natrium darauf. Beim Zerfliessen und nach ... selben dürfen sich niemals blaue Punkte und Streifen auf dem rothen ... Papier zeigen, vielmehr muss das blaue Papier die rothe Reaction auf- ... en. Entsteht blaue Marmorirung oder gar Blaufärbung des ganzen ... Streifens, so ist das Präparat nicht kunstgerecht bereitet und wesentlich ... ringer an Werth. Ein gutes Natr. salicyl. med. muss ferner klar ... lich in Wasser und heissem Alkohol sein, schwach sauer reagiren, ... ter dem Mikroskop perlmutterglänzende durchsichtige Schüppchen ... nd nicht mehlartige Körner zeigen.

Cresolabkömmlinge. Lässt man eine Lösung von 2 Th. ... resol in der gleichen Menge Eisessig langsam und unter Abkühlung ... eine Lösung eintropfen von 3 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. ... der doppelten Menge Eisessig, so fällt nach A. W. Hofmann ... nd W. v. Miller[3]) auf Zusatz von Wasser ein schweres Oel aus. ... urch Destillation mit Wasserdampf wurden drei Mononitrocresole ... $H_3.CH_3.NO_2.OH$, erhalten und zwar ein bei 69,5°, ein bei 33° ... schmelzendes und ein flüssiges. Ausserdem konnte noch ein Dinitrocresol ... abgeschieden werden.

Das sogenannte Phloron, welches beim Destilliren von Theer- ... en mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten wird, besteht nach

1) Americ. Chem. Journ. 2 p. 338.
2) Pharm. Centralh. 1881 p. 243.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 567.

E. Carstanjen[1]) aus zwei verschiedenen und nicht isomeren Chinonen, dem Toluchinon und einem Xylochinon.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Diphenyl, Fluoren, Phenanthren und Stilben entstehen, beschreibt G. Goldschmidt[2]), — A. W. Hofmann[3]) die Verbindungen des Pyridins.

Zum Sublimiren von Kampfer verwendet W. H. Atkinson in London (D. R. P. Nr. 15,916) eiserne Gefässe mit abnehmbarem Deckel, bei denen die innere Fläche des Gefässes und des Deckels mit Blei ausgelegt ist. Der raffinirte Kampfer wird mit der Bleieinlage herausgenommen; das Blei wird abgestossen und wieder ausgewalzt.

Organische Farbstoffe.

a) *Dem Thier- und Pflanzenreich entstammende Farbstoffe.*

Gelber Farbstoff aus Zwiebelschalen. Kocht man nach F. Breinl[4]) die äusseren, häutigen Schalen der gelben oder rothen Zwiebeln mit Wasser ab, so erhält man eine mehr oder weniger gelbe bis gelbbraune, beim Erkalten sich trübende Flüssigkeit. Dampft man diesen wässerigen Auszug zur Trockene ein, so kann man dem Rückstande durch Alkohol einen gelben Farbstoff entziehen. Beim Verdunsten dieser alkoholischen Lösung hinterbleibt eine gummiartige gelbe Masse. Der gelbe, jedenfalls noch ziemlich unreine Farbstoff ist ausser in heissem Wasser und Alkohol auch in Aether und Essigsäure löslich. Er färbt gebeizte Fasern schön gelb und dürfte sich in der Färberei auch praktisch verwenden lassen.

Der Farbstoff der grünen Pflanzenorgane, das Blattgrün oder Chlorophyll, tritt in den Zellen innig verbunden mit anderen Stoffen in Gestalt sogenannter Chlorophyllkörner auf. Dieselben sind dem Protoplasma eingebettet und bestehen aus einer an sich farblosen, dem übrigen Protoplasma chemisch nahestehenden Grundsubstanz, die durch geringe Mengen des Farbstoffes grün gefärbt ist. Durch gewisse Lösungsmittel kann man den Farbstoff in Lösung bringen, und da hiernach die entfärbte Grundsubstanz nach Grösse und Form nicht merklich verändert erscheint, so lässt sich schon hieraus auf den geringen Antheil des Farbstoffes an dem Chlorophyllkorne schliessen. Indessen hat man doch die Menge des Chlorophylls in den Chlorophyllkörnern bedeutend unterschätzt, wenn man, wie das mehrfach geschehen, die Behauptung aufgestellt hat, der gesammte Farbstoff der Blätter eines grossen Baumes würde im isolirten Zustande für eine Elementaranalyse nicht ausreichend sein. R. Sachsse[5])

1) Journ. f. prakt. Chemie 23 p. 421.
2) Monatsh. f. Chemie 1881 p. 432.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1497.
4) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1881 p. 49.
5) Chem. Centralbl. 1881 p. 169.

cke *f* von der Betriebswelle *o* aus in Umdrehung versetzt wird. Kühlwasser wird der Platte *A* durch das Rohr *g* zugeleitet und durch das Rohr *h* wie bei der früher angegebenen Vorrichtung sber. 1880 S. 132) kreisförmige Rinne . Die Lampen *e* durch das Rohr *n* nem gemeinschaft- Oelbehälter in dung. Der Scha- ist mittels Arm *x* n Gussstück *B* be-

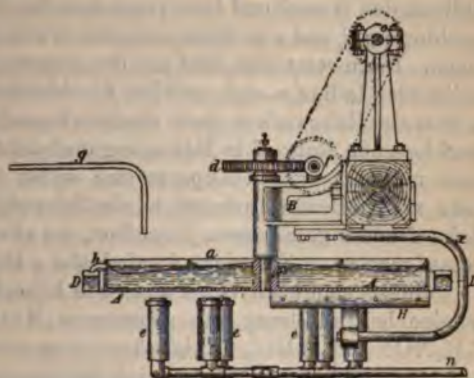


Fig. 67.

ur Herstellung arbstoffen will chs in Manchester P. 1880 Nr. 1838) Natron mit 2 Th. metall (Jahresber. S. 144), 5 Th. r und 1 Th. Sägespänen oder dergl. organischen Abfällen zur ne bringen, erhitzen und dann mit Wasser auslaugen (vgl. ber. 1874 S. 888).

b) *Theerfarbstoffe.*

. **Farbstoffe aus der Benzolgruppe.** Zur Darstellung von säuren des Triphenylrosanilins, namentlich der Monouren, bei denen es ers darauf an-, das Einbringen ritlöslichen Farb- in die Schwefel-bei möglichst glei-iedriger Tempera-n bewerkstelligen, hlt A. Ehrhardt dhof bei Mannheim R. P. Nr. 13,685) kupfernen halb- Kessel *A* (Fig. velcher, wie auch fgesetzte schmiede- Dom *C*, innen mit Blei ausgeklei- . Der Dom ist mit

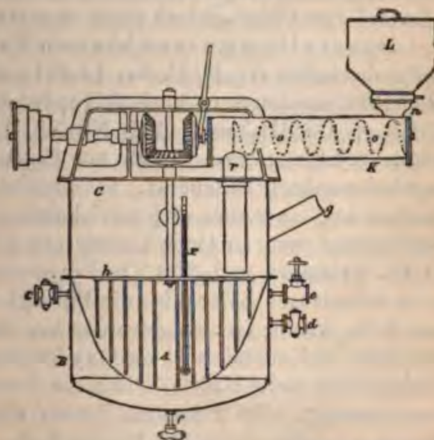


Fig. 68.

einer Thür zum Füllen und Entleeren, sowie zum Beobachten des Thermometers *x* an dem völlig verbleiten Rührwerk *h* versehen. Das seitliche Rohr *g* ist mit einem gut ziehenden Schornstein verbunden, um die sauren Gase abzuführen. Man beschickt nun zunächst durch die geöffnete Thür des Domes den Kessel mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure, schliesst den Kessel und lässt, nachdem der Hahn *f* am Kesselmantel *B* geschlossen, *d* und *e* geöffnet sind, durch denselben Kühlwasser hindurchgehen. Dann setzt man eine mit der abgewogenen Menge Triphenylrosanilin oder Indigo o. dgl. gefüllte Blechbüchse *L* auf den Trichteraufsatz *n*, setzt das Rührwerk *h*, dann die Zubringeschnecke *o* in dem beiderseits geschlossenen Rohr *K* in Bewegung und zieht den Schieber bei *n*. Man kann nun den ganzen Apparat sich selbst überlassen. Ist aller durch Rohr *r* einfallende Farbstoff in die Schwefelsäure eingerührt, so wird Hahn *d* und *e* geschlossen, *f* geöffnet, um alles Wasser ablaufen zu lassen, worauf man nach Erfordern durch Hahn *c* Dampf einlassen kann.

Giesst man nach W. Majert in Elberfeld (D. R. P. Nr. 13,281) in eine heisse Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4NON(CH_3)_2.HCl$, in Salzsäure eine wässerige Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, so wird die entstehende Schwefligsäure durch den Sauerstoff der Nitrosogruppe des Nitrosodimethylanilins zu Schwefelsäure oxydirt, während der Schwefel an Stelle des Sauerstoffes tritt. Behandelt man jetzt die Flüssigkeit mit irgend einem Oxydationsmittel, am besten Chloranil, so bildet sich ein blauer Farbstoff. Zur Ausführung im Grossen giesst man in eine Lösung von 1 Vol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin in der 20fachen Menge Salzsäure eine Lösung von 1 Vol. unterschwefligsaurem Natrium in 10 Th. Wasser. Man erhitzt jetzt allmälig und fügt nach dem Erkalten das Oxydationsmittel hinzu. Statt des Nitrosodimethylanilins können die Nitrosoverbindungen der verschiedenen tertiären Amine, statt des unterschwefligsauren Natriums die tri-, penta- und tetrathionsauren Salze oder die Verbindungen des Schwefels mit Chlor, jedoch nicht so vortheilhaft angewendet werden.

Darstellung eines blauen Farbstoffes. Nach W. Majert in Friedrichsfeld (D. R. P. Nr. 14,581) setzt sich Nitrosodimethylanilin durch Sulfokohlensäure nach folgender Gleichung um: $3\,C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 + CS(SH_2) = 3\,C_6H_4(NS)N(CH_3)_2 + CO_2 + H_2O$. Wird die erhaltene Lösung nach Zusatz von Chlorzink und Kochsalz mit einem Oxydationsmittel behandelt, so scheidet sich ein blauer Farbstoff in Flocken aus, ein rother, Schwefel haltiger bleibt in Lösung. Zu diesem Zweck setzt man zu einer Lösung von 15 Th. Nitrosodimethylanilin in 40 Th. Salzsäure und 300 Th. Wasser eine 10procentige Lösung eines sulfokohlensauren Salzes, bis die Flüssigkeit, welche sich vorübergehend rosa färbt, wieder farblos geworden ist. Man setzt dann 1 Th. Chlorzink und 100 Th. Kochsalz und ein Oxydationsmittel zu, bis sich kein blauer Niederschlag mehr bildet. Die rothe Lösung wird durch Zink und Salzsäure reducirt. Bei erneutem Zusatz eines Oxydationsmittels scheidet sich dann wieder ein blauer Farbstoff ab.

K. Oehler in Offenbach a. M. (D. R. P. Nr. 12,932) vereinigt ur Darstellung der Amidoderivate eine Azoverbindung mit nem secundären Monamin, oder er behandelt die Nitrosoverbindungen er secundären Monamine mit Salpetersäure und reducirt in beiden Fällen e erhaltenen Verbindungen in geeigneter Weise. Um z. B. Amido-thylanilin herzustellen, werden 10 Th. sulfanilsaures Natrium in 00 Th. Wasser gelöst, mit 3 Th. Schwefelsäure versetzt und mit einer sung von 4,4 Th. Natriumnitrit in 40 Th. Wasser diazotirt. Anderer-its werden 7,5 Th. Aethylanilin in 8 Th. Salzsäure und 75 Th. Wasser löst. Man bringt die kalten Lösungen langsam zusammen, so dass ine Temperaturerhöhung stattfindet, und filtrirt die nach längerer Zeit geschiedene Azosäure ab, um sie mit Eisen oder Zinn oder Salzsäure reduciren. Oder es werden 10 Th. Aethylanilin in 20 Th. Salzsäure d 100 Th. Wasser gelöst und mit einer Lösung von 6 Th. Natrium-itrit in 30 Th. Wasser versetzt. Man lässt das abgeschiedene Nitroso-thylanilin langsam und unter Abkühlung in die etwa 3fache Menge lpetersäure von 1,3 spec. Gew. einfliessen, giesst die Masse nach gerem Stehen in Wasser und reducirt den ausgeschiedenen Nitroso-rokörper in bekannter Weise. Wird das so erhaltene salzsaure Amido-hylanilin in stark verdünnter Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt d die gesättigte Lösung mit Eisenchlorid oder anderen Oxydations-itteln so lange behandelt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff eben schwunden ist, so bildet sich ein blauer Farbstoff, welcher mittels ochsalz und Chlorzink gefällt wird.

W. Conrad in Würzburg (D. R. P. Nr. 14,014) stellt blaue Farbstoffe aus Sulfonsäuren dar, welche durch Einwirkung von chwefligsaurem Ammoniak auf Nitrosoderivate der tertiären aroma-tischen Monamine gebildet werden. Behandelt man eine siedende Lösung on 10 Kilogrm. Nitrosodimethylanilin in 50 Kilogrm. Alkohol mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumsulfit von 1,24 spec. Gew., so erhält man eine Sulfonsäure der reducirten Basis, welche mit Mineralsäuren Paramidodimethylanilin, in Schwefelwasserstoff haltiger Lösung aber inen blauen Farbstoff giebt. Um diesen zu erhalten, destillirt man den Alkohol ab, versetzt die wässerige Lösung der Ammoniaksalze mit 50 Kilogrm. Salzsäure, verdünnt nach dem Entweichen der Schweflig-säure mit Wasser und trägt 6 Kilogrm. Schwefelnatrium ein, bis Schwefel-wasserstoff im Ueberschuss vorhanden ist. In dieser Lösung wird der blaue Farbstoff direkt erzeugt, indem man gemäss der Lauth'schen Reaction eine Lösung von 26 Kilogrm. Eisenchlorid in 200 Liter Wasser einfliessen lässt. Der Farbstoff wird als Chlorzinkverbindung abge-schieden.

Herstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe. Wenn man nach Ph. Greiff in Frankfurt a. M. (D. R. Nr. 15,120) Mol. Anilin- oder Toluidinsulfat oder deren Homologe, oder Gemische eser Stoffe mit 1 Mol. Nitrobenzylchlorid und 1 Mol. Eisenchlorid er einem anderen Oxydationsmittel auf 170 bis 200° erhitzt, so erhält

man eine bronzeglänzende Schmelze, welche nach Behandeln mit Wasser rothe Rosanilin artige Farbstoffe liefert. Durch Anwendung der Sulfosäuren der Basen bringt man in die Farbstoffe auch die Sulfosäuregruppe.

Ueber neue Anilinfarbstoffe macht F. Breinl[1]) vorläufige Mittheilungen. Wird die beim Erhitzen auf 170 bis 190° von 1 Mol. Corallin mit 3 Mol. salzsaurem Anilin erhaltene rothviolette Farbschmelze nach dem Erkalten einige Mal mit säurehaltigem Wasser ausgekocht und dann in verdünnter Natronlauge aufgelöst, so fällt aus der purpurvioletten alkalischen Lösung durch Zusatz von festem Chlorammonium ein violettrother Niederschlag, welcher durch Auskochen mit heissem Wasser von dem Natriumsalze des Aurins getrennt werden kann. Aus der alkalischen Lösung des Rückstandes kann dann durch Ansäuern ein Farbstoff gefällt werden, welcher trocken ein dunkelviolettes, in heissem Wasser nur sehr schwer, leichter in Alkalien, Alkohol und Essigsäure lösliches Pulver bildet. Die alkalische Lösung zeigt eine schöne violettrothe Farbe, die jedoch beim längeren Stehen, rascher beim Kochen missfarbig braun wird. Der Farbstoff lässt sich auf Seide und Wolle, sowie auf gebeizter Baumwolle befestigen und liefert violette Nüancen. Der auf obige Weise erhaltene Farbstoff ist ein Zwischenprodukt zwischen dem Corallin und dem von Guinont-Marnas und Bonnet[2]) bei der Behandlung von Corallin mit Anilin erhaltenen blauen Farbstoff, Azulin genannt, welcher als Hauptbestandtheil Triphenylpararosanilin enthält, wie aus der Bildung von Trimethylpararosanilin aus Aurin und Methylamin (vergl. Jahresbericht 1879 S. 1040) zu schliessen ist. — Fluoresceïn liefert bei Einwirkung von salzsaurem Anilin ebenfalls einen neuen Farbstoff, welcher durch Digestion der mit säurehaltigem Wasser ausgekochten Farbschmelze mit verdünnter Natronlauge isolirt werden kann. Diese Trennung ist jedoch nur eine unvollständige, da der Farbstoff in alkalischen Flüssigkeiten ebenfalls löslich ist. Der so erhaltene Farbstoff löst sich in Alkohol, Eisessig und Alkalien; die alkalische Lösung zeigt dieselbe Färbung wie eine alkalische Eosinlösung, besitzt aber keine Fluorescenz. Durch Säuren wird daraus der Farbstoff in rothen Flocken niedergeschlagen. Derselbe lässt sich auch auf Gewebsfasern befestigen und giebt rosenrothe Nüancen, ähnlich wie Eosin. Auch Eosin giebt beim Zusammenschmelzen mit salzsaurem Anilin einen blauen Farbstoff, welcher nach Behandlung der Schmelze mit Wasser und verdünnter Natronlauge zurückbleibt. Derselbe löst sich in Alkohol und Eisessig mit intensiv blauer Farbe und wird aus essigsaurer Lösung durch Wasser in schwarzblauen Flocken gefällt. Er haftet ebenfalls auf Gewebsfasern.

Erhitzt man das innige Gemisch gleicher Gewichtsmengen von Orcin und Jodoform in einer Retorte im Luftbade, so beginnt schon bei 110° eine deutliche Reaction, die bei 130° so energisch wird, dass

---

[1]) Berichte der österreich. chem. Gesellschaft 1881 p. 48 und 73.

[2]) Dingl. Journ. 167 p. 390.

die Temperatur infolge der freiwerdenden Reactionswärme auf 150° und darüber steigt. Die anfangs honiggelbe, dünnflüssige Schmelze wird immer dunkler braunroth und zähflüssiger. Während der Reaction entweicht Jodwasserstoff, unverändertes Jodoform, Methylenjodid und Jod. Nachdem man noch einige Zeit auf 150 bis 180° erhitzt hat, lässt man die Reactionsmasse abkühlen; sie wird dabei körnig und zeigt nach dem Erkalten einen metallgrünen Reflex. Die Reactionsmasse enthält zwei Farbstoffe und ausserdem noch unverändertes Orcin, Jodoform und dessen Zersetzungsprodukte. Die letzteren sowie das Jodoform lassen sich durch Behandlung der Reactionsmasse mit Wasserdämpfen beseitigen; unverändertes Orcin kann mit heissem Wasser entfernt werden. Das Erhitzen von Orcin und Jodoform behufs Gewinnung der Farbstoffschmelze kann zweckmässig auch in einer Porzellanschale im Luftbade vorgenommen werden. In diesem Falle kann die Behandlung mit Wasserdämpfen entfallen, da der grösste Theil der Zersetzungsprodukte des Jodoform entwichen ist. Der dunkelgefärbte, metallgrün glänzende Rückstand enthält das Gemenge der beiden Farbstoffe, von denen der eine amorph und gelb gefärbt ist, während der andere in stahlblauen Krystallen in der Reactionsmasse vertheilt erscheint. Behandelt man das Gemenge mit kalter concentrirter Natronlauge, so löst sich der amorphe Farbstoff mit intensiv brauner Farbe auf, der krystallisirte hingegen bleibt in Form seiner Natriumverbindung fast vollständig zurück. Wäscht man den Rückstand einigemale mit kalter concentrirter Natronlauge und behandelt ihn nachher mit heissem Wasser, so löst er sich mit schön braunrother Farbe auf. Säuert man diese Lösung an, so fällt ein mehr oder weniger braunrother, bei grossem Säureüberschuss gelber voluminöser Niederschlag heraus, der beim Auswaschen auf dem Filter eine schöne scharlachrothe Färbung annimmt und dann einen metallisch grünen Reflex zeigt. Um diesen Farbstoff krystallisirt zu erhalten, behandelt man ihn mit Alkohol oder Essigsäure. Besonders das letztere Lösungsmittel ist zur Krystallisation desselben geeignet. Er fällt aus der kochend heiss filtrirten Eisessiglösung in Form von dunkelrothen, metallisch grün glänzenden Nadeln und Blättchen heraus, welche sich rasch zu Boden setzen. Die so erhaltenen Krystalle sind nicht der Farbstoff an und für sich, sondern eine lockere Verbindung desselben mit Essigsäure. Der in Rede stehende Farbstoff kann aus der durch Erhitzen von Orcin und Jodoform gewonnenen Schmelze auch durch Weingeist oder Essigsäure isolirt werden. Wendet man Weingeist an, so ist entweder die Farbschmelze mit demselben so lange zu behandeln, bis vorhandenes Jod und die grösste Menge des gelben Farbstoffes beseitigt sind, oder man kocht die allenfalls noch vom unzersetzten Orcin durch Behandeln mit heissem Wasser befreite Schmelze mit wenig Weingeist aus und lässt die erhaltene Lösung erkalten. Bei längerem Stehen scheidet sich dann der rothe Farbstoff in nadelförmigen Krystallen aus, welche aber noch aus Eisessig umkrystallisirt werden müssen. Wenn man die Isolirung des rothen Farbstoffes aus der Farbschmelze mittels Essigsäure vornehmen will, so

erscheint es zweckmässig, die vom unveränderten Orcin befreite Schmelze mit kalter Essigsäure so lange zu waschen, bis alles Jod beseitigt ist, um die Krystallisation des Farbstoffes aus heisser Essigsäure zu bewerkstelligen. Bei dem Versuche, aus der ursprünglichen Farbschmelze den Farbstoff durch direkte Behandlung mit Essigsäure umzukrystallisiren, erhält man ein jodirtes Produkt. Die Ausbeute des rothen Farbstoffes ist eine verhältnissmässig geringe, da neben demselben der mehrfach erwähnte gelbe Farbstoff in beträchtlicher Menge gebildet wird; sie dürfte etwa 20 Proc. von der Menge des Orcins betragen. Der nach einer dieser drei Methoden isolirte Farbstoff stellt in trockenem Zustande rothbraune Krystalle dar, die beim Zerreiben Metallglanz annehmen und schliesslich ein rothes Pulver liefern. Es ist im Wasser, Alkohol und in kaltem Eisessig schwer löslich, leichter in kochendem Eisessig. Diese Lösungen zeigen eine gelbe Farbe und eine gelbgrüne Fluorescenz. Ist der rothe Farbstoff noch durch den gelben verunreinigt, so erscheint die essigsaure Lösung desselben dunkler gefärbt. Basen gegenüber verhält er sich wie die aus Phenolen hervorgehenden Farbstoffe überhaupt: er verbindet sich mit denselben zu salzartigen Verbindungen. Die Alkali- und Erdalkalisalze desselben liefern mit Wasser rothe Lösungen, welche in verdünntem Zustande eine prächtig grüngelbe Fluorescenz wie das Fluoresceïn zeigen. Die erwähnten Salze des Farbstoffes werden durch andere Salze, wie Chlornatrium, Chlorammonium, ja selbst durch Alkalilaugen aus ihren wässerigen Lösungen abgeschieden. Aus ihren heissen wässerigen Lösungen scheiden sie sich in Krystallen aus. Die Krystalle des Natriumsalzes haben eine rothe Farbe und zeigen unter der Flüssigkeit im grellen Lichte stahlblaue Reflexe. Behandelt man den Farbstoff mit Jod oder Brom in Gegenwart von Essigsäure, so gehen Verbindungen hervor, welche den Jod- und Bromeosinen auf's täuschendste gleichen. Die bromirten Produkte rufen auf Fasern rothe Färbungen hervor. Ebenso lässt sich der unveränderte Farbstoff auf Wolle und Seide sowie auf geölter Baumwolle ohne Anwendung von Beizen in orangegelben, gelbrothen und rothen Nüancen befestigen. Der Farbstoff scheint mit dem Homofluoresceïn (Jahresber. 1880 S. 762) identisch zu sein. Die Versuche, den neben dem rothen Farbstoff in der erwähnten Farbschmelze vorkommenden gelben Farbstoff in Krystallen zu erhalten, scheiterten bis jetzt. Ebensowenig ist bis jetzt eine vollständige Reinigung desselben gelungen.

Wie das Orcin liefert auch das Resorcin beim Erhitzen mit Jodoform eine Farbschmelze, die ihrer äusseren Beschaffenheit nach ganz der aus Orcin erhaltenen gleicht. Behandelt man dieselbe, nachdem daraus unverändertes Resorcin mit Wasser entfernt ist, mit Natronlauge, so löst sich der gebildete Farbstoff auf und fällt dann beim Zersetzen mit Salzsäure in braunen Flocken heraus. Derselbe ist in Wasser schwer, in Alkohol, Essigsäure und Alkalien hingegen leicht löslich; die alkalischen Lösungen sind gelbroth gefärbt und zeigen eine moosgrüne Fluorescenz. Behandelt man die essigsaure Lösung mit Brom, so fällt

stand in Alkali auf, so kann man den gebildeten Phenolfarbstoff ieser Lösung durch eine Säure in Form eines orangegelben Pulvers rschlagen. Derselbe ist in Alkohol und Essigsäure mit gelber, in lien mit prächtig rother Farbe löslich, deren Nüance zwischen der alkalischen Corallinlösung und einer Fuchsinlösung steht. Ver-, diesen Farbstoff aus Alkohol oder Essigsäure zu krystallisiren, gen bis jetzt fehl; es hinterblieb stets eine metallisch grün glänzende phe Masse. Auch gelang es bis jetzt nicht, denselben auf Fasern festigen. Eine diesem Phenolfarbstoff ähnliche Verbindung erhält lurch Erhitzen von flüssigem Kresol mit Jodoform. Auch Thymol t, mit Jodoform erhitzt, einen Farbstoff, welcher sich in Alkalien iolettrother Farbe löst; Ueberschuss von Alkali bewirkt eine Entng.

Behandelt man in gleicher Weise aromatische Amine mit form, so kann man dadurch ebenfalls zu Farbstoffen gelangen. n liefert hierbei, wie dies bereits bekannt ist, Rosanilin. Lässt man form auf Diphenylamin einwirken, so erhält man einen in hol mit prächtig blauer Farbe löslichen Farbstoff, der analog der ng von Pararosanilin aus Anilin hier Triphenylpararosanilin sein Dimethylanilin müsste nach dieser Voraussetzung Hexamerarosanilin liefern. Bei der Behandlung von Dimethylanilin mit form wurde ein Reactionsprodukt erhalten, welches in Alkohol und säure leicht löslich ist. Die violette, grünschillernde alkoholische g des Farbstoffs wird auf Zusatz von Säure anfangs blauviolett, blau, grün und endlich gelb, was offenbar auf die allmälige Bildung hiedener Salze der aus dem Dimethylanilin gewonnenen Farbbase kzuführen ist. In ähnlicher Weise wie das Jodoform reagirt auch romoform auf Phenole und aromatische Amine, doch ist die Einng desselben bei gewöhnlichem Druck infolge seines niedrigen

bildenden Substanzen, wie Aethylalkohol, Aceton u. dgl. B
kanntlich werden solche Substanzen in der Weise erkannt, dass man
zu untersuchende Flüssigkeit etwas erwärmt, hierauf mit einer Auflös
von Jod in Jodkalium oder in kohlensaurem Kalium versetzt und d
Natronlauge tropfenweise zufügt, bis die braungelbe Farbe eben im
griffe ist zu verschwinden. Beim Schütteln und längeren Stehen sch
sich das Jodoform als hellgelber, krystallinischer Niederschlag
welcher unter dem Mikroskop in Form regelmässiger, sechseckiger Ta
oder rundzackiger Blätter erscheint. Da einerseits geringe Mengen
Jodoform besonders in alkoholischen Flüssigkeiten gelöst bleiben
andererseits die mikroskopische Untersuchung des Niederschlags
ständlich ist, so empfiehlt es sich, die nach dem beschriebenen Verfa
erhaltene jodoformhaltige Flüssigkeit mit einem weiteren Zusatz
Alkali und etwas Resorcin schwach zu erwärmen. Hierbei tritt die
erwähnte charakteristische Rothfärbung der Flüssigkeit ein.

H. Wichelhaus[1]) suchte die Natur des blau-viole
Farbstoffs, welcher aus Dimethylanilin durch
wirkung von Chloranil in der von Meister, Lucius
Brüning mitgetheilten (Jahresb. 1880 S. 760) Weise erhalten
aufzuklären. Was die Darstellung betrifft, so können nicht nur di
den Hauptbestandtheile des Chloranils, Trichlorchinon und Tetra
chinon im reinen Zustande mit gleichem Erfolge benutzt werden, so
es bildet auch Bichlornaphtochinon, mit Dimethylanilin erhitzt, ein
ähnliches Blau. Die in der einen oder anderen Weise hergest
Produkte lassen sich durch Zinn und Salzsäure unter den gleiche
scheinungen reduciren und liefern eine Base von der Formel $C_{16}H$
Die Reduction wird zweckmässig in alkoholischer Lösung vorgeno
Man kocht am Rückflusskühler bis zu völliger Entfärbung, mach
dem Ausfällen des Zinns alkalisch und gewinnt das basische Pr
durch Ausschütteln mit Aether. Dasselbe färbt sich an der Luft
blau; doch sind es nur Spuren von Farbstoff, die sich in dieser
bilden. Man löst zur Entfernung des Blaus in absolutem Aethe
erhält so die farblose, aus Alkohol in glänzenden Blättchen kr
lisirende Base, welche bei 173° schmilzt, in Wasser unlöslich ist, s
löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol, A
Benzol, Chloroform, Eisessig. Das salzsaure Salz, durch Einleitun
förmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Base erhalten,
farblose Krystalle, welche an der Luft zu einem Syrup zerfliessen,
Trocknen im Wasserbade bereits wieder blau werden und mit P
chlorid ein in feinen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz liefern,
Zusammensetzung zu der Formel $C_{16}H_{20}N_2 . 2\,HCl . PtCl_4$ passt.
Base $C_{16}H_{20}N_2$, die in der beschriebenen Weise entsteht, lässt si
einfachsten als Condensationsprodukt des Dimethylanilins auff
denn: $2\,C_6H_5N(CH_3)_2 - H_2 = C_{16}H_{20}N_2$. Das weitere Verhalte

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1952.

Base macht es wahrscheinlich, dass ein vierfach methylirter Körper $C_{12}H_8(CH_3)_4N_2$ vorliegt. Mit Jodmethyl erhält man nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel $C_{16}H_{20}N_2 . 2\,CH_3J$ entspricht. Dieses Jodmethylat ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und lässt sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren; es liefert weder beim Versetzen mit Kalihydrat, noch beim Destilliren über festem Kali eine neue, methylirte Base. Mittels feuchten Silberoxyds erhält man daraus eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche, zur Trockne verdampft begierig Kohlensäure anzieht, aber keine krystallisirbaren Salze liefert. Das Chloroplatinat dieser neuen Base entspricht der Formel $C_{16}H_{20}N_2(CH_4O)_2 . PtCl_6H_2$. Jodäthyl wirkt erst bei höherer Temperatur auf die Base $C_{16}H_{20}N_2$ ein. Darnach kann die Formel $C_{12}H_8(CH_3)_4N_2$ wohl angenommen werden; da diese aber gleichmässig für viele Isomeren gilt, so bleibt die Constitution der Base noch weiter aufzuklären.

Die Einwirkung von Benzylchlorid auf Diphenylamin bespricht R. Meldola [1]). Auf der Pariser Ausstellung 1878 hatte die Firma Brook, Simpson und Spiller einen von R. Meldola entdeckten grünen Farbstoff unter dem Namen Viridin [2]) ausgesellt, welcher jetzt als Alkaligrün [3]) in der Technik Eingang gefunden hat. Um diesen neuen Farbstoff darzustellen, wird Diphenylamin mit etwa doppelt so viel Benzychlorid gemischt, als nach der Gleichung: $NH(C_6H_5)_2 + C_7H_7Cl = NC_7H_7(C_6H_5)_2 + HCl$ erforderlich ist. Die Mischung wird in einer Flasche mit Rückflusskühler einige Stunden hindurch im Sieden gehalten, so lange noch Salzsäure abgespalten wird. Der Ueberschuss des Benzychlorides wird dann abdestillirt und das so erhaltene dicke Oel in einer Schale auf dem Wasserbade mit Salzsäure und Arsensäure mehrere Stunden lang erhitzt. Es bildet sich eine dunkelgrüne Schmelze, welche sorgfältig mit Wasser ausgewaschen wird und dann nach dem Erkalten eine spröde Masse bildet. Dieselbe wird fein pulverisirt, getrocknet und wiederholt mit kaltem Benzol oder Toluol ausgezogen. Im Rückstande befindet sich nun das salzsaure Salz der neuen Base als bronzefarbenes Pulver. Zur weiteren Reinigung wird das Chlorhydrat in die Base durch Behandlung mit Alkohol, Benzol und kaustischen Alkalien verwandelt. Beim Hinzufügen von Wasser zu der Lösung der Base in Benzol scheidet sich dieselbe als eine Schicht von tief rothbrauner Farbe ab. Die wässerige Schicht wird entfernt und Salzsäuregas in die Benzollösung geleitet, wobei sich das Chlorhydrat als ein bronzefarbenes, mikroskopische Krystalle bildendes Pulver abscheidet. Das neue Grün bildet sehr leicht Sulfosäuren. Wird das

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1385.

2) Thenius bezeichnete als Viridin die Theerbase $C_{12}H_{19}N$ (vergl. Jahresbericht 1861 p. 699).

3) Die Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning erhalten ein Alkaligrün aus Benzyldiphenilamin und Chloranil (vergl. Jahresbericht 1880 p. 760).

wie z. B. auf Anilin und seine Homologen, Dimethylanil
dicke, ölige Produkte, welche bei der Oxydation ebenfall
geben.

Nach O. Fischer[1]) entsteht das oxalsaure Salz de
mandelölgrüns (Jahresb. 1880 S. 751) entweder beim
bringen der Farbbase mit Oxalsäure, oder auch direkt aus der
wenn letztere in oxalsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oder
oxydirt wird. Es krystallisirt in cantharidenglänzenden, gros
löslich in Wasser und in Alkohol. Die Analyse der im Va
Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab für Kohlensto
für Wasserstoff 6,2 Proc. Diese Zahlen stimmen gut m
Döbner (Jahresb. 1880 S. 753) für das Oxalat des „Mal
erhaltenen überein. Das salzsaure Salz der Farbbase verein
Chlorzink zu einer Doppelverbindung, welche beim lang
dunsten der Lösung in verdünntem Alkohol prachtvolle, dic
ridenglänzende Krystalle bildet und leicht löslich in Wasse
Analyse entspricht der Formel $3(C_{23}H_{24}N_2.HCl).2ZnCl_2.2H$

Oxalat des Teträthyldiamidotriphenylc
Von den Homologen des Bittermandelölgrüns hat in neuer
entsprechende Aethylverbindung die Aufmerksamkeit der T
regt, indem dieser Farbstoff im Gegensatz zu der blaugrün
verbindung durch eine prachtvolle gelbe Nuance ausgezeichn
Fabrikation desselben geschieht in ganz analoger Weise, wie
verbindung, indem man Diäthylanilin mit Benzaldehyd con
die entstehende Leukobase in entsprechender Weise der Oxyd
wirft. Das prachtvolle krystallisirende Oxalat dieser Aet
ist ziemlich leicht löslich in Wasser und krystallisirt in gro
glänzenden, aus dicken Prismen zusammengesetzten Krystall
Die Zusammensetzung der lufttrocknen Verbindung entspricht
$C_{27}H_{32}N_2.H_2C_2O_4.H_2O$.

durchgeleitet, bis alles überschüssige Dimethylanilin abgetrieben ist; es hinterbleibt nun die neue Verbindung als zähe, grünliche Masse, von der man die Chlorzinklösung abgiesst. Die Lösung in siedendem Alkohol scheidet nach und nach beim Erkalten farblose, sternförmig gruppirte Nadeln ab. Oft werden Krystallaggregate von sehr erheblicher Grösse erhalten. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Verbindung ist in Wasser nur spurenweise löslich, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, sehr schwer in Ligroïn, leicht dagegen löslich in siedendem Alkohol, sowie in Benzol. Versetzt man die Lösung in Benzol mit nicht zuviel Ligroïn, so scheiden sich prachtvolle, farblose Krystallrosetten ab. Der Schmelzpunkt wurde bei 127 bis 128° gefunden. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{23}H_{26}N_2O$ oder $C_6H_4.OH.C.H[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, wobei die Hydroxylgruppe zum Methankohlenstoff die Orthostellung einnimmt, während die beiden Amidogruppen wahrscheinlich dazu in der Parastellung stehen. Die Verbindung ist gleichzeitig Base und Phenol. Mit Salzsäure und Schwefelsäure wurden krystallisirende Salze erhalten. In verdünnter Natronlauge löst sie sich auf; concentrirte Natronlauge scheidet aus dieser Lösung einen voluminösen Niederschlag, manchmal auch kleine Nadeln des Natronsalzes ab. Durch gelinde wirkende Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd oder Braunstein, wird die schwachsaure Lösung der Leukobase zu einem grünen Farbstoff, dem „Salicylaldehydgrün“ oxydirt. Dieses Grün wird aus der salzsauren oder schwefelsauren Lösung auf Zusatz von Kochsalz oder essigsaurem Natron in Flocken abgeschieden, welche in reinem Wasser löslich sind. Die mit Alkali gefällte Farbbase enthält noch die Hydroxylgruppe, da sie sich in stark verdünntem Alkali löst. Die mit dem Salicylaldehydgrün gefärbten Muster sind von mehr gelbem Ton, als die mit Malachitgrün hergestellten. Das Reactionsprodukt aus Salicylaldehyd und Dimethylanilin wird beim längeren Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine wohl krystallisirende Acetylverbindung umgewandelt. Dieselbe wird aus der Lösung in Essigsäureanhydrid durch Wasser als dicke, ölige Masse abgeschieden, die nach mehrmaligem Waschen mit Wasser zu strahligen Krystallaggregaten erstarrt. Aus heissem Alkohol erhält man die Verbindung $C_{23}H_{25}N_2.O.C_2H_3O$ in prachtvollen, irisirenden Blättchen vom Schmelzpunkt 144°. Die Acetylverbindung giebt bei der Oxydation ebenfalls ein schönes Grün.

Die Condensation der tertiären Base mit dem Paroxybenzaldehyd vollzieht sich genau so, wie mit Salicylaldehyd. Das Reactionsprodukt wird zweckmässig aus Alkohol krystallisirt. Es scheiden sich glänzende, meist concentrisch gruppirte Krystalle ab, die sich an der Luft röthlich färben. Der Schmelzpunkt wurde bei 163° beobachtet. Beim Schmelzen färbt sich die Substanz roth. Sie ist nur spurenweise in Wasser, leicht dagegen in Benzol oder Toluol löslich, sehr schwer in Ligroïn. Sie löst sich in stark verdünntem Alkali; aus dieser Lösung scheidet concentrirte Natron- oder Kalilauge voluminöse, farblose Niederschläge der betreffenden Alkalisalze ab. Die Substanz besitzt die Zu-

sammensetzung $C_{23}H_{26}N_2O$. Durch längeres Kochen mit Essigsäur anhydrid wird die Substanz in eine Acetylverbindung verwandelt, welc aus Alkohol in farblosen, glänzenden, kurzen Prismen sich abscheid Der Schmelzpunkt liegt bei 146°, die Analyse stimmt mit der Form $C_{23}H_{25}N_2.O.C_2H_3O$. Die Leukobase aus Paroxybenzaldehyd und D methylanilin ist durch ihr Verhalten bei der Oxydation leicht von d isomeren Verbindung aus Salicylaldehyd zu unterscheiden. Kocht m die alkoholische Lösung der Base mit Chloranil, so entsteht eine sch violettrothe Farblösung, welche auf Zusatz von Essigsäure oder se verdünnten Mineralsäuren intensiv grün wird. Die grüne Lösung zei starken Dichroismus, im durchfallenden Licht rothviolett, im auffallend grün. Die Faser wird von dieser Lösung grün angefärbt. Oxydirt m mit Braunstein in saurer Lösung, so erhält man eine grüne Farblösu von denselben Eigenschaften, Alkali fällt hieraus rothbraune Flock der Farbbase, im Ueberschuss von Alkali bei starkem Verdünnen m rothvioletter Farbe löslich, ebenso in Ammoniak. Ein Streifen Papi mit der Farblösung getränkt, kann als Reagenz auf Ammoniak od Säuren dienen. Schon geringe Mengen von gasförmigem Ammoniak ve wandeln die grüne Farbe desselben in rothviolett, während verdünn Säuren die grüne Farbe wiederherstellen. Der Grund für dieses eig thümliche Verhalten der Farbbase dürfte wohl darin liegen, dass di Hydroxylgruppe zur Carbinolgruppe die Para-Stellung einnimmt. Ma kann sich daher denken, dass bei Gegenwart von Säuren die Farbbildu analog wie beim Bittermandelölgrün stattfindet, dass dagegen auf Zusa von Alkali die regenerirte Carbinolgruppe mit der aus dem Aldehy stammenden Hydroxylgruppe, nach Art der Aurins, farbbildend wirk Hierfür spricht auch die Farbe der Lösungen. Dass der Hydroxy gruppe in der That ein Einfluss auf die Farbbildung bei diesem Körp zugeschrieben werden muss, geht daraus hervor, dass die oben beschri bene Acetylverbindung der Leukobase bei der Oxydation ein rein Grün liefert, welches sich in seinem chemischen Verhalten in Nichts v Bittermandelölgrün unterscheidet, keinen auffallenden Dichroismus b sitzt und mit Alkalien eine nichtgefärbte Farbbase liefert.

Der P a r a n i t r o b e n z a l d e h y d krystallisirt aus heissem Wa in zollangen, farblosen, dünnen Prismen, sublimirt bei vorsichtigem E hitzen unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig, jedoch ziemli schwer. In kaltem Wasser löst er sich nur wenig, leicht dagegen Alkohol, Benzol oder Eisessig, ziemlich schwer in Aether, sehr sch in Ligroïn. Der Aldehyd verbindet sich mit concentrirtem primä Natriumsulfit zu einer in glänzenden, irisirenden Blättchen krystallisir den Verbindung, die sich leicht in Wasser löst. Will man aus die Sulfitverbindung den Aldehyd möglichst quantitativ abscheiden, so es nöthig, die sehr concentrirte wässerige Lösung mit stark concentri Sodalösung zu versetzen. Hierbei scheidet sich der Aldehyd in klei farblosen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt wurde bei 106° beobach Die Verbindung besitzt einen sehr charakteristischen Aldehydgeruch

der Formel C_7H_5NO. Der Aldehyd ist sehr unbeständig
mitteln gegenüber; schon eine verdünnte Lösung von schweflig-
tron verwandelt ihn beim Erhitzen in rothgelbe Produkte.
t er sehr beständig gegen Oxydationsmittel; man kann ihn
mit nicht zu concentrirter Salpetersäure kochen, ohne dass er
ngegriffen wird. Chromsaures Kali und Essigsäure oxydiren
lls nur sehr langsam, dagegen wird er beim Kochen mit chrom-
li und Schwefelsäure glatt in Paranitrobenzoësäure übergeführt.
t man den Aldehyd mit concentrirtem wässerigen Ammoniak,
man, wie nach einiger Zeit die Nadeln zu einem fahlgelben
fallen. Nach etwa 24 Stunden ist die Masse in ein ziegel-
orphes Pulver umgewandelt. Der Körper krystallisirt nicht
eint jedoch seinen Reactionen gemäss Nitrohydrobenzamid zu
Anilin vereinigt sich der Paranitrobenzaldehyd sehr leicht zu
tallisirenden Verbindung. Erwärmt man gleiche Theile des
und Anilins auf dem Wasserbade, so trübt sich alsbald die
rch abgeschiedenes Wasser. Nach etwa halbstündigem Er-
sst man erkalten, zieht überschüssiges Anilin mit kalter, sehr
Salzsäure aus und krystallisirt den Rückstand aus Aether.
t schwach gelbgefärbte Plättchen. Aus Benzol und Ligroïn
ncentrisch gruppirte Krystallaggregate erhalten. Der Schmelz-
de bei 93° beobachtet. Nach der Analyse besitzt der Körper
l $NO_2.C_6H_4CH.NC_6H_5$. Verdünnte Säuren zerlegen die Ver-
eim Kochen leicht wieder in die Bestandtheile. Die Conden-
Paranitrobenzaldehyds mit Dimethylanilin geht unter
g von Chlorzink auf dem Wasserbade leicht und glatt von
Nach beendigter Einwirkung kocht man die grünlichgelbe
lerholt mit Wasser aus, später mit etwas verdünnter Salzsäure.
ändigen Entfernung von nicht angegriffenen Rohmaterialien
mit verdünntem Alkohol ein bis zweimal ausgekocht und die
bende, hellgelbgefärbte, krystallinische Masse zweckmässig aus
oluol krystallisirt, wobei man zur rascheren Abscheidung der
sen Toluollösung etwa ein halbes Volum Alkohol zumischt.
e Verbindung in schönen, goldgelben Blättern erhalten, schwer
Alkohol, sowie in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Die Verbin-
ilzt bei 176 bis 177° zu einer gelben Flüssigkeit, bei höherem
tritt Zersetzung ein. Ihrer Bildungsweise und Analyse gemäss
rbindung als Paranitrotetramethyldiamidotriphe-
han $C_{23}H_{25}N_3O_2$ zu bezeichnen. In Säuren löst sich derselbe
und bildet farblose Salze.

Darstellung des Tetramethylparaleukanilins wird
iebene Nitrobase in salzsaurer Lösung mit Zinkstaub so lange
bis Ammoniak vollkommen farblose, krystallinische Flocken
t. Man versetzt nun mit überschüssigem starken Ammoniak,
len sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag und löst hernach
in Benzol oder Toluol. Versetzt man nun die Benzollösung

vorsichtig mit Ligroïn, so fällt meist zuerst etwas Harz aus, wovon man abfiltrirt. Aus der klaren Lösung scheiden sich nach längerem Stehen farblose, sternförmig gruppirte Blättchen oder auch wohl grosse, schöne Rosetten ab. Die Substanz ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und scheidet sich daraus in kleinen flächenreichen, diamantglänzenden Krystallen ab. Durch Oxydation färbt sich die alkoholische Lösung an der Luft ziemlich rasch roth. Der Schmelzpunkt der mehreremale aus Alkohol krystallisirten Substanz wurde bei 151 bis 152° beobachtet. Die Verbindung ist als Tetramethylparaleukanilin, $C_{23}H_{27}N_3$, zu betrachten, da sie beim Behandeln mit Jodmethyl dasselbe Jodmethylat liefert, wie Paraleukanlin. Bei der Oxydation in schwach saurer Lösung mit Bleisuperoxyd oder Braunstein wird ein violettrother Farbstoff erhalten, der aus der Lösung durch Kochsalz oder essigsaures Natron in violetten Flocken sich abscheidet. Die Salze der Farbbase sind in Wasser löslich und erzeugen auf der Faser Farbtöne, welche dem Methylviolett nahe stehen. Concentrirte Säuren verwandeln die Farbe, wie beim Methylviolett in grüngelb. Der Farbstoff ist nach seiner Entstehungsweise und seinem Verhalten als Tetramethylpararosanilin zu betrachten.

Zur Ueberführung des Paranitrotetramethyldiamidotriphenylmethans in Paranitrobittermandelölgrün wurde die schwachsaure Lösung in verdünnter Schwefelsäure mit feingepulvertem Braunstein längere Zeit, etwa 10 bis 12 Stunden bei 40 bis 50°, digerirt. Anfangs bemerkt man dabei deutlich den Geruch nach Formaldehyd. Die filtrirte Lösung wurde mit essigsaurem Natron und Kochsalz gefällt. Der abgeschiedene, gelbgrüne, feinflockige Niederschlag wird ausgewaschen, hierauf in verdünnter Salzsäure gelöst und nun die Farbbase mit Ammoniak gefällt. Nach sorgfältigem Trocknen kocht man zuerst mit kleinen Mengen Alkohol aus und krystallisirt schliesslich den Rückstand wiederholt aus siedendem Alkohol. Man erhält so kleine, goldgelbe Prismen oder auch grosse, granatrothe Rosetten. Die so erhaltenen Krystalle zeigen nun vollkommene Uebereinstimmung mit der früher aus Paranitrobenzoylchlorid erhaltenen Substanz. Die Analyse der Farbbase entspricht der Formel $C_{23}H_{25}N_3O_3$, die Base muss daher wohl als Paranitroderivat des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols bezeichnet werden. Hiermit stimmt auch überein, dass das letzte Reductionsprodukt des Farbstoffs mit dem oben beschriebenen Tetramethylparaleukanilin sich als identisch erwies. Weder Krystallform, noch Löslichkeit, noch das Verhalten bei der Oxydation liessen einen Unterschied erkennen. Das „Paranitrobittermandelölgrün" ist in seinen färbenden Eigenschaften vor allen bisher bekannten grünen Farbstoffen der Rosanilingruppe durch eine brillante stark gelbe Nuance ausgezeichnet.

Nach Bindschedler und Busch in Basel (D.R.P. Nr. 14,944) werden in derselben Weise wie aus dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan durch Umwandlung in Sulfosäure und nachherige Oxydation

grüne Farbstoffe dargestellt werden, das Tetraäthyldiamidotriphenylmethan und das Tetraamyldiamidotriphenylmethan in Sulfosäuren und durch nachfolgende Oxydation in neue grüne Farbstoffe übergeführt. In der angegebenen Weise erhält man auch aus den Condensationsprodukten des Salicylaldehydes mit Dimethylanilin, Diäthylanilin und Diamylanilin Sulfosäuren und durch nachherige Oxydation neue Farbstoffe.

Nach H. Schmidt in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 15,881) wird zur Herstellung von Nitrobenzaldehyd Paranitrobenzylchlorid durch Erhitzen mit Kupferoxyd oder mit Bleisuperoxyd auf 200 bis 250° in Aldehyd umgewandelt. Statt des Nitrobenzylchlorids können auch die entsprechenden Bromide verwendet werden.

Zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid oder Nitrobenzylbromid auf secundäre und tertiäre Amine oder Phenole erhitzen Lembach und Schleicher in Biebrich (D. R. P. Nr. 14,945) gleiche Molecüle flüssiges, durch Nitriren von Benzylchlorid dargestelltes Nitrobenzylchlorid, Diphenylamin und Eisenchlorid so lange auf 150 bis 160°, bis die Schmelze nach dem Erkalten kupferglänzend und spröde ist. Die Masse wird erst mit heissem Wasser und mit Alkohol behandelt und darauf in Disulfosäure verwandelt. Das Natronsalz ist ein mit grünblauer Farbe in Wasser lösliches graues Pulver, welches Seide und Wolle in saurem Bade blau färbt. Auch das feste p-Nitrobenzylchlorid, sowie das Bromid liefern auf diese Weise blaue Farbstoffe. Statt des Diphenylamins kann man dessen Homologe verwenden. Benzyldiphenylamin liefert einen grünen Farbstoff, Dimethylanilin und die Homologen violette Farben. Durch Einwirkung der genannten Stoffe auf Phenol, Kresol, Resorcin, α- und β-Naphtol entstehen rothe bis rothbraune alkalilösliche Farbstoffe. Statt die fertigen Farbstoffe in Sulfosäuren umzuwandeln, kann man die Reaction mit der Sulfosäure des betr. Amins oder Phenols ausführen.

Herstellung violetter, blauer und grüner Farbstoffe mittels Trichlormethylsulfochlorid. J. F. Espenschied in Friedrichsfeld, Baden (D. R. P. Nr. 14,621) mischt 1 Th. Methyldiphenylamin mit 1 bis 2 Th. aus Schwefelkohlenstoff, Braunstein und Salzsäure hergestelltem Trichlormethylsulfochlorid, $CCl_3.SO_2Cl$, und 5 Th. Kochsalz, worauf er das Gemenge auf 110° erhitzt. Die entstandene kupferfarbene Schmelze wird nach einander mit Wasser, Alkali und concentrirter Salzsäure behandelt, dann die unlösliche Farbbase mittels Schwefelsäure wasserlöslich gemacht und in gewöhnlicher Weise weiter verarbeitet. Der erhaltene Farbstoff färbt Wolle und Seide direkt grünstichig blau. Das Methyldiphenylamin kann auch durch Aethyl oder Amyldiphenylamin ersetzt werden. Wendet man statt des Methyldiphenylamins Benzyldiphenylamin oder Dibenzylphenylamin an, so erhält man grüne Farbstoffe, welche in Al-

kohol löslich sind. Ersetzt man das Methyldiphenylamin durch Diphe-nylamin oder Dimethylanilin, so erhält man violette Farbstoffe. Nur der mittels Dimethylanilin dargestellte Farbstoff ist direkt in Wasser löslich, während sonst nur die Sulfosäuren des mittels Diphenylamin dargestellten Farbstoffes wasserlöslich sind. Behufs Oxydation von Leukobasen mit Trichlormethylsulfochlorid mischt man z. B. 1 Th. derselben mit 1 Th. Tetramethyldiamidotriphenylmethan und 5 Th. Koch-salz und erhitzt langsam bis auf 110°, kocht die Schmelze mit Wasser und behandelt mit Alkali.

Nach R. Meldola[1]) entsteht eine neue Klasse von Phenol-farbstoffen durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenol welche keine Methylgruppe enthalten: $(CH_3)_2N.C_6H_4.NO + C_{10}H_7.H$ $= (CH_3)_2N.C_6H_4.N.C_{10}H_5.HO + H_2O$, so dass also der Sauerstoff d Nitrosogruppe mit 2 Wasserstoffatomen aus dem Kern des Phenoles Wasser austritt. Man erhält das Nitrosodimethylanilin durch Misch von 50 Th. Dimethylanilin, 50 Th. Salzsäure und 200 Th. Alkoh Abkühlen und Zusetzen einer Lösung der berechneten Menge von N triumnitrit. Man lässt $^1/_2$ Stunde stehen und fügt so viel vorher m gleichen Theilen Alkohol gemischte Salpetersäure hinzu als zur Ueber führung der Nitrosoverbindung in Nitrat erforderlich ist. Das sich b ausscheidende Nitrat wird von der Lauge getrennt, mit der doppelt Menge Alkohol und dann mit Aether gewaschen. Durch Zersetzen m Natron und Ausschütteln mit Aether wird die freie Base erhalten; d Ausbeute beträgt 60 bis 70 Proc. der berechneten Menge. Löst m nun 1 Aeq. β-Naphtol in der gleichen Menge heissen Eisessigs und fü allmälig 1 Aeq. Nitrosodimethylanilinchlorhydrat hinzu, so wird d Gemisch bald schön blau und bronzefarbig. Die erhaltene Masse wäsc man mit Wasser, löst in heissem Alkohol und fügt Salzsäure hinzu, wora sich beim Erkalten das Chlorhydrat der neuen Base, des β-Naphto violett, in übermangansaurem Kalium ähnlichen, bronzefarbigen Nade ausscheidet. Die wässerige Lösung dieser Verbindung ist intens violett, wird aber auf Zusatz von Schwefelsäure tief blau. Die fr Base bildet ein dunkles, sich in Benzol mit rother Farbe lösendes Pulv welches durch Reductionsmittel in eine Leukobase übergeht. Das Naphtolviolett wird nicht leicht von Wolle und Seide aufgenomme wohl aber das Acetat desselben, welches Seide violett, Wolle tie indigblau färbt (vergl. Jahresb. 1880 S. 770). Nitroso-Naphtosulfosäure giebt mit Phenolen, Mono- und Diaminen ebe falls Farbstoffe, welche sich von den oben erwähnten wesentlich dur den Gehalt der Sulfogruppe unterscheiden, ohne sie aber an Werth übertreffen. Versetzt man die Baryum- oder Calciumverbindung d Nitrososäure mit einer Lösung von Resorcin mit Eisessig und erwär nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, so erhält man eine tiefblaue, b starker Verdünnung in Roth übergehende Farbe. Diphenylamin gie

1) Journ. Chem. Soc. 1881 p. 37 und 40.

diese Weise eine blaue, durch Alkalien roth werdende Farbe, Benzyl-Naphtylamin einen schön rothen Farbstoff.

Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von ...lorpikrin auf aromatische Amine. Nach M. Salzmann ...d F. Krüger in Fürstenberg a. O. (D. R. P. Nr. 12,096) werden ...Th. Chlorpikrin mit 60 Th. Anilin, Toluidin, Xylidin oder einem ...menge derselben auf 100 bis 210° erhitzt, bis eine herausgenommene ...obe genügend Farbstoffbildung zeigt. Es entstehen so wasserlösliche ...he und spirituslösliche violette Farbstoffe, welche durch Auskochen ...r Schmelze mit Wasser getrennt werden. Die Lösung wird durch ...chsalz gefällt, der ungelöste Rückstand in bekannter Weise in Sulfo...ren verwandelt. Statt der Anilinöle kann man auch deren Salze mit ...orpikrin behandeln, oder der Schmelze Metallchloride zusetzen. Er...t man ein Gemenge von 70 Th. Dymethylanilin, 20 Th. Benzalde...d und 30 Th. Chlorpikrin, so bilden sich violette und grüne Farb...fe, welche durch fraktionirte Fällung in essigsaurer Lösung getrennt ...den. Es lassen sich diese Verhältnisse in der mannigfaltigsten Weise ...ndern, ohne dass dadurch die Farbstoffbildung gehindert wird.

Zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung ...r Halogene auf die Azoderivate des Resorcins wird ...h Bindschedler und Busch in Basel (D. R. P. Nr. 14,622) ...orcin direkt mit salpetriger Säure azotirt oder als Mononatrium...orcin mit Amylnitrit behandelt. Das sich abscheidende Nitroso...triumresorcin wird trocken mit Resorcin gemischt in concentrirte ...hwefelsäure eingetragen und auf etwa 100° erwärmt. Durch Wasser ...rd das Reactionsprodukt ausgefällt. Das Nitrosoresorcin kann dabei ...rch Nitrosophenol und ähnliche Nitrosokörper ersetzt werden. Aus ...n Azokörpern werden in alkalischer Lösung Bromderivate hergestellt. ...er durch Säure gefällte Farbstoff wird in das Kalium- oder Natrium...lz übergeführt und bildet bei Anwendung von Azoresorcin einen blauen, ...orescirenden Farbstoff.

Zur Darstellung von Farbstoffen aus Sulfosalicyl...säure wird nach der Chemischen Fabrik auf Aktien, vor...als E. Schering in Berlin (D. R. P. Nr. 15,117) aus der Sulfo...licylsäure durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. ...ährend 30 Stunden bei 40 bis 50° das Nitroderivat dargestellt, oder ...wird ein Gemisch von Sulfosalicylsäure und concentrirter Schwefel...säure mit einer Lösung von Baryumnitrat versetzt. Die leicht lösliche ...itrosulfosalicylsäure sowie deren Alkali- und Erdsalze färben Seide ...nd Wolle ohne Beize gelb. Wenn man versucht, mehr Nitrogruppen ...einzuführen, so wird die Sulfogruppe abgespaltet und es entsteht Nitro...salicylsäure bis Pikrinsäure. Durch Einführung eines Atoms Brom wird ...das Färbevermögen der Säure bedeutend erhöht. Mit mehr Brom bildet ...sich Dibromnitrosalicylsäure, welche bei 115 bis 116° schmilzt und ...welche selbst, wie auch deren Salze, ebenfalls gelb färbt. Die Sulfo...salicylsäure wirkt auch auf Phenole unter Farbstoffbildung; besonders

entsteht mit Resorcin ein broncerother Farbstoff, dessen alkalische Lösungen stark fluoresciren. Mit Diazoamidobenzol bildet die Sulfosalicylsäure einen dunkel bordeauxrothen, mit Diazometaxylidin einen fuchsinrothen, mit Diazoamidonaphtalin einen blauvioletten Farbstoff. Auch andere Diazoamido-, Diazo- und Amidoazoverbindungen reagiren auf Sulfosalicylsäure.

J. Landauer[1]) hat die Absorptionsspectra des Chrysoidins und verwandter Azofarbstoffe bestimmt.

2. **Indigo.** Die Darstellung von künstlichem Indigo (Jahresb. 1880 S. 770) ist von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 14,997 und 15,516) verbessert. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Orthonitrophenylpropiolsäure entsteht bei niederer Temperatur ein Umwandlungsprodukt, welches mit Eisenvitriol einen blauen, dem Indigo verwandten Farbstoff giebt, der beim Verdünnen mit viel Wasser ausfällt. Statt des Eisenvitriols kann man hierbei Metalle, z. B. Eisen, Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Wismuth, Nickel, ferner die niedrigen Oxydationsstufen und entsprechenden Salze von Eisen, Mangan, Kupfer, Zinn und anderen Metallen, endlich Schwefelmetalle, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze, Schwefelcyankalium, Jod- und Bromkalium verwenden. Der so entstandene blaue Farbstoff giebt mit wässeriger Schwefelsäure oder mit einem alkalischen Bisulfit eine blaue Lösung, aus der ein neuer wasserlöslicher Farbstoff durch Kochsalz sich aussalzen lässt. Beim Erwärmen oder durch Säuren geht dieser Farbstoff in einen anderen blauen, unlöslichen Farbstoff über.

Zum Färben von Faserstoffen tränkt oder bedruckt man dieselben dem entsprechend mit dem Schwefligsäurederivat oder mit einem Gemenge des ursprünglichen Blau und eines Bisulfits und fixirt den Farbstoff durch Dämpfen oder mittels Säurebad. Zu den alkalischen Reductionsmitteln, welche ähnlich wie Trauben- oder Milchzucker die Umwandlung der Orthonitrophenylpropiolsäure bewirken, gehören auch die Sulfide, Sulfhydrate, Polysulfide, sulfocarbonsauren und äthersulfocarbonsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden und insbesondere die alkalischen Xanthogenate, welche bereits in der Kälte wirken, schneller beim Erwärmen in wässeriger oder alkoholischer Lösung. Bei Anwendung der Xanthogenate tritt die Bildung des künstlichen Indigos vornehmlich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein, z. B. beim Eintrocknen einer Lösung aus 1 Kilogrm. Säure, 0,5 Kilogrm. Wasser, 0,5 Kilogrm. Potasche, 1,5 Kilogrm. xanthogensaurem Kalium. Zur Erzeugung des Farbstoffes auf der Faser verwendet man dieselbe Lösung oder besser alkalische Lösungen der Säure und Lösungen von Xanthogenaten nach einander. Auch hier findet die Farbstoffbildung nach dem Trocknen in der Kälte und schneller in einem Trockenraum statt.

---

ichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 391.

Herstellung von Indigblau und verwandter Farbstoffe. A. Baeyer in München (D. R. P. Nr. 12,601) verwandelt Orthonitrozimmtsäure oder deren Homologe und Substitutionsprodukte in Orthonitrophenylpropiolsäure, deren Homologe und Substitutionsprodukte, löst dieselben in kalter concentrirter Schwefelsäure und setzt Eisenvitriol hinzu, oder bringt die genannte Säure in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol. Bei dieser Reaction werden Indigblau oder Homologe und Substitutionsprodukte derselben nach folgender Gleichung gebildet: $2C_9H_5NO_4 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CO_2 + O_2$, indem der Eisenvitriol der Orthonitrophenylpropiolsäure Sauerstoff entzieht. In entsprechender Weise stellt er aus Orthonitrozimmtsäure einen neuen Farbstoff, welcher mit dem Indigo verwandt ist, dar, indem er diese Säure, ein Salz oder einen Aether derselben mit Schwefelsäure von 66° B. übergiesst und entweder in der Kälte stehen lässt, oder z. B. mehrere Stunden auf etwa 50° erwärmt. Auf Wasserzusatz fällt der Farbstoff in blauen Flocken aus, welche zur Reinigung mit Wasser gewaschen werden. Nach einer ferneren Mittheilung des Verf.[1]) verwandelt concentrirte Schwefelsäure Orthonitrophenylpropiolsäureäther schon in der Kälte in den isomeren Isatogensäureäther, welcher in gelben, bei 115° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Wegen der Unbeständigkeit der Isatogensäure ist es noch nicht gelungen dieselbe aus dem Aether darzustellen, ebensowenig war dies durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die freie Säure erreichbar, obgleich dieselbe dabei offenbar in Isatogensäure übergeführt wird, da die letztere bei allen Versuchen sie zu isoliren in mannigfacher Weise zersetzt wird. Lässt man z. B. die Lösung in Wasser, so finden sich nach einiger Zeit reichliche Mengen von Isatin darin vor. Versetzt man die Lösung von Propiolsäure in Schwefelsäure mit einem Reductionsmittel, z. B. mit Eisenvitriol, so färbt sich die Masse unter Entwickelung von Kohlensäure blau; mit Wasser zusammengebracht, scheidet sich eine reichliche Menge von dunkelblauen, indigoähnlichen Flocken aus, welche aus einem neuen Farbstoff, dem Indoin, bestehen. Nach der Reinigung durch Auskochen mit Alkohol und Chloroform liefert das Indoin Zahlen, welche am besten auf die Formel $C_{32}H_{20}N_4O_5$ stimmen. Das Indoin ist dem Indigblau sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch folgende Merkmale: es löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit blauer Farbe und liefert beim Erhitzen nur schwierig eine Sulfosäure. Ebenso ist es in kaltem Anilin und in wässeriger Schwefligsäure, mit der es eine Verbindung eingeht, mit blauer Farbe löslich. Beim trocknen Erhitzen bildet sich etwas gewöhnliches Indigblau. Mit alkalischen Reductionsmitteln behandelt, liefert es eine Küpe. Isatogensäureäther geht durch Reductionsmittel in Indoxylsäureäther über, andererseits wird der Propriolsäureäther durch Schwefelammonium direkt in Indoxylsäureäther übergeführt. Derselbe krystallisirt in farblosen,

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1741.

dicken Prismen vom Schmelzpunkt 120 bis 121° und besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_3$. Der Aether enthält ein vertretbares saures Wasserstoffatom und besitzt phenolartige Eigenschaften. Er löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Essigsäureanhydrid erzeugt eine bei 138° schmelzende, in weissen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung. Beim Behandeln des Kalium- oder Natriumsalzes mit Jodäthyl entsteht der Aethyläther, $C_{11}H_{10}(C_2H_5)NO_3$, welcher grosse, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 98° bildet. Durch saure Oxydationsmittel entsteht aus dem Indoxylsäureäther eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{22}H_{20}N_2O_6$, welche ein isatydähnliches Condensationsprodukt zu sein scheint. Der Indoxylsäureäther giebt bei schnellem Erhitzen etwas Indigblau; im Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, geht er quantitativ in Indigosulfsäure über. Der Indoxylsäureäther wird am zweckmässigsten so verseift, dass man ihn in geschmolzenes Aetznatron von etwa 180° einträgt. Säuren scheiden aus dem so erhaltenen, gelben Salz die Indoxylsäure in Form eines krystallinischen, fast weissen, in Wasser schwer löslichen Niederschlages ab. In trockenem Zustande ist dieselbe ziemlich beständig und färbt sich nur allmählich blau. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_9H_7NO_3$ und schmilzt bei 122 bis 123° unter starker Gasentwickelung. In verdünnter alkalischer Lösung mit Luft zusammengebracht, oder bei Einwirkung saurer Oxydationsmittel liefert sie glatt Indigblau. Die Aethylindoxylsäure wird durch Kochen des Aethylindoxylsäureäthers mit alkoholischem Baryt und darauf folgendes Ansäuern in weissen, krystallinischen Flocken erhalten, welche aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 160° krystallisiren. Der Körper ist isomer mit Indoxylsäureäther und besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_3$, ist aber eine starke Säure. In alkalischer Lösung oxydirt sich die Substanz nicht zu Indigblau, dagegen leicht durch gelindes Erwärmen einer Lösung von Eisenchlorid und Salzsäure, indem durch letztere zunächst die Aethylgruppe abgespalten wird.

Die Aethylindoxylsäure verhält sich gegen salpetrige Säure genau wie Oxindol und liefert damit in gelben Nadeln krystallisirende Nitrosoäthylindoxylsäure, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Form grosser, platter, goldgelber Nadeln erhalten werden kann. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}(NO)NO_3$ und zersetzt sich gegen 200°. Bekanntlich geht das Nitrosooxindol in ein Amidooxindol über, welches bei der Oxydation mit Eisenchlorid und Salzsäure quantitativ Isatin liefert. Genau ebenso verhält sich nun auch die Nitrosoäthylindoxylsäure, woraus hervorgeht, dass die Indoxylsäure ein am Kohlenstoff befindliches Wasserstoffatom, von ähnlichen Eigenschaften wie das entsprechende Oxindolwasserstoffatom, enthält, und dass demnach das Stickstoffatom nicht mit Wasserstoff verbunden ist.

Indoxyl. Erhitzt man Indoxylsäure bis zu ihrem Schmelzpunkt, so tritt eine stürmische Kohlensäureentwickelung ein, und es hinterbleibt ein braunes Oel, welches etwas in heissem Wasser mit gelblich grüner

uorescenz löslich, mit Wasserdämpfen aber nicht flüchtig ist. Dieselbe eaction findet noch glatter beim Kochen von Indoxylsäure mit Wasser att. Wenn auch die Substanz wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit ich nicht analysirt werden konnte, so geht doch aus ihrer Entstehung ervor, dass sie Indoxylsäure minus Kohlensäure ist, also die Zusammensetzung C_8H_7NO besitzt. Die Verbindung zeigt sowohl schwach saure wie schwach basische Eigenschaften. Die alkalischen Lösungen verhalten sich in Berührung mit Luft ebenso wie die der Indoxylsäure, indem sich daraus schnell und reichlich Indigblau abscheidet. Dasselbe findet bei der Einwirkung von Eisenchlorid und Salzsäure statt, während Eisenchlorid allein einen weissen, amorphen Körper bildet, welcher sich in Berührung mit Salzsäure sofort in Indigblau umwandelt. In concentrirter Schwefelsäure ist das Indoxyl verhältnissmässig beständig, und man erhält daher bei kurzem Erhitzen einer Lösung von Indoxylsäure in diesem Reagens Indoxyl; ebenso verhält sich concentrirte Salzsäure. Erwärmt man dagegen mit verdünnter Salzsäure, so bildet sich unter Entwickelung eines unangenehmen Geruchs ein amorpher, rother Körper. Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in concentrirter Schwefelsäure giebt, mit Orthonitrophenylpropiolsäure zusammengebracht, sofort schon in der Kälte Indoin. Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in kohlensaurem Natron liefert auf Zusatz von Orthonitrophenylpropiolsäure beim Erwärmen Indigblau. Besonders hervorzuheben ist die Einwirkung des Isatins auf Indoxyl, welche die Bildung von Indirubin zur Folge hat. Dieselbe findet am glattesten statt, wenn man eine Lösung von Indoxyl und Isatin in Alkohol mit kohlensaurem Natron versetzt. Das Indirubin scheidet sich dabei in braunrothen, metallglänzenden Nadeln ab. Führt man den Versuch mit Bromisatin aus, so erhält man einen dem Indirubin vollständig gleichenden, bromhaltigen Körper, welcher aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt und die Zusammensetzung $C_{16}H_9BrN_2O_2$ besitzt. Hierdurch ist also nachgewiesen, dass das Indirubin nicht durch eine Oxydation des Indoxyls, sondern durch eine Vereinigung je eines Moleküls Indoxyl und Isatin entsteht.

Aethylindoxyl. Erhitzt man Aethylindoxylsäure bis zum Schmelzen, so findet eine lebhafte Kohlensäureentwickelung statt und es hinterbleibt ein farbloses Oel, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, einen indolartigen Geruch besitzt und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan braunroth färbt. Es besitzt die Zusammensetzung $C_8H_6(C_2H_5)NO$, wie aus der Analyse einer in braunen Nadeln krystallisirenden Pikrinsäureverbindung $C_8H_6(C_2H_5)NO + C_6H_2(NO_2)_3OH$, sowie aus einem in gelben Nadeln krystallisirenden Nitrosoderivat, $C_8H_5(NO)(C_2H_5)NO$, hervorgeht. Der einfache Zusammenhang zwischen Aethylindoxylsäure und Aethylindoxyl ergiebt sich daraus, dass beide Substanzen unter denselben Bedingungen Isatin und Indigblau liefern. Behandelt man nach Baumann's Methode eine concentrirte Lösung von Indoxyl in Kali mit pyroschwefelsaurem Kali, so erhält man nach

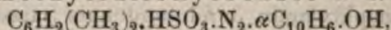
Entfernung des aus unangegriffenem Indoxyl gebildeten Indigo eine farblose Lösung, welche alle Eigenschaften des indoxylschwefelsauren Kali hat (vgl. S. 411).

O. N. Witt und E. Noelting[1]) geben einen geschichtlichen Ueberblick über die Synthese des Indigos.

3. **Naphtalinfarbstoffe.** J. H. Stebbins[2]) beschreibt neue Azofarbstoffe. Das Orange Nr. 3 erhält man durch Diazotirung von Metanitranilin und Vereinigen gleicher Molecüle der Diazoverbindung mit β-Naphtoldisulfosäure in alkalischer Lösung. Der durch Kochsalz niedergeschlagene Farbstoff ist löslich in Wasser und färbt Wolle im sauren Bade orange; seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_6H_3(NO_2)_3.N_2.\beta C_{10}H_4(NaSO_3)_2OH$. Das Orange Nr. 4 erhält man aus gleichen Molecülen Paradiazosulfoxylol und Resorcin in alkalischer Lösung. Salzsäure fällt den Farbstoff $C_6H_2(CH_3)_2.HSO_3.N_2.C_6H_3(OH)_2$ als rothen, in Wasser löslichen Niederschlag, welcher im sauren Bade Wolle schön goldfarbig färbt.

Gleiche Molecüle Diazonaphtionsäure und Sulfophenolsäure geben in alkalischer Lösung Parazosulfoxylnaphtalin-α-Sulfoxylphenol von der Formel: $C_{10}H_6.HSO_3.N_2.\alpha C_6H_3.HSO_3.OH$. Kochsalz fällt aus der Lösung die Natriumverbindung als gelbbraunen Teig.

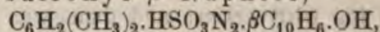
Parazodimethylsulfoxylbenzol-α-Naphtol,



$C_6H_2(CH_3)_2.HSO_3.N_2.\alpha C_{10}H_6.OH$,

wird als brauner, in Wasser unlöslicher Farbstoff aus Paradiazosulfoxylol mit α-Naphtol in alkalischer Lösung und folgendem Fällen mit Salzsäure erhalten.

Paradiazosulfoxyl-β-Naphtol,

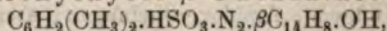


$C_6H_2(CH_3)_2.HSO_3N_2.\beta C_{10}H_6.OH$,

erhält man als scharlachrothen Niederschlag durch Mischen gleicher Molecüle Paradiazosulfoxylol und β-Naphtol in alkalischer Lösung.

Metazonitrobenzol-α-Naphtol, $C_6H_4.NO_2.N_2.\alpha C_{16}H_6OH$, erhält man als rothbraune, in Wasser lösliche Verbindung aus Diazometanitrobenzol und α-Naphtol in alkalischer Lösung.

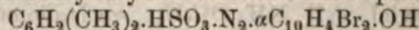
Parazosulfoxylxylol-β-Phenanthrol,



$C_6H_2(CH_3)_2.HSO_3.N_2.\beta C_{14}H_8.OH$,

entsteht aus Paradiazosulfoxylol und β-Phenanthrol in alkalischer Lösung.

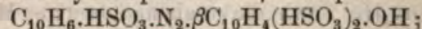
Parazosulfoxylxylol-α-Dibromnaphtol,



$C_6H_2(CH_3)_2.HSO_3.N_2.\alpha C_{10}H_4Br_2.OH$

bildet sich ebenfalls in alkalischer Lösung aus gleichen Molecülen von Paradiazosulfoxyl und α-Dibromnaphtol und das Azodinitrooxybenzolparamidosulfoxylnaphtalin aus gleichen Molecülen von Diazodinitrophenol und Naphitonsäure.

Parazosulfoxylnaphtalin-β-Naphtoldisulfosäue:



$C_{10}H_6.HSO_3.N_2.\beta C_{10}H_4(HSO_3)_2.OH$;

1) Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse 1881 p. 97.

2) Chemic. News 43 p. 58; Dingl. Journ. 242 p. 378.

ein carminrother, in Wasser löslicher Farbstoff, bildet sich aus gleichen Molecülen von Diazonaphtionsäure und β-Naphtodisulfosäure.

Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 14,612) entstehen durch direkte Einwirkung von Ammoniak oder substituirten Ammoniaken auf das Alpha- und Betanaphtol Alpha- und Betanaphtylamin oder deren Substitutionsprodukte. Das Verfahren ist namentlich wichtig für die Darstellung der Betaverbindungen, welche sich bisher nach keiner gewerblich ausführbaren Methode herstellen liessen, weshalb auch die Azofarbstoffe des Betanaphtylamins und deren Derivate bis jetzt unbekannt waren. Zur Darstellung von Betanaphtylamin aus Betanaphtol dienen drei mit einander gasdicht verbundene eiserne Autoclaven, von denen der erste die berechnete Menge starker Ammonflüssigkeit enthält. Das aus derselben beim Erhitzen ausgetriebene Ammoniak wird in dem zweiten Druckgefäss durch Aetzkalk getrocknet und tritt zu dem im dritten Autoclaven befindlichen, auf 150 bis 160° erhitzten Betanaphtol. Die Umwandlung erfolgt langsam und giebt sich durch die allmähliche Abnahme des Druckes zu erkennen, so dass nach 60 bis 70stündigem Erhitzen etwa die Hälfte des Naphtols umgewandelt ist. Man unterbricht nun zweckmässiger Weise die Operation, entfernt das unangegriffene Naphtol durch Behandlung mit Natronlauge und entzieht dem ungelösten Rückstand das Betanaphtylamin durch verdünnte Salzsäure. Ungelöst bleibt Betadinaphtylamin, dessen Menge mit erhöhter Temperatur und längerem Operationsgang zunimmt. Nach einem einfacheren Verfahren werden 10 Kilogrm. Betanaphtol, 4 Kilogrm. Aetznatron und 4 Kilogrm. Chlorammonium in einem eisernen Autoclaven während 60 bis 70 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt und dann wie oben weiter verarbeitet. Methylamin, Anilin und andere substituirte Ammoniake wirken wie Ammoniak.

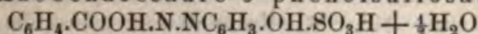
Die Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Diazoanisolen auf Naphtole und Naphtolsulfosäuren beschreibt die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. (D. R. P. Nr. 12,451). Zur Darstellung der Diazoanisole dienen folgende Amidoverbindungen: Amidophenolmethyläther, Amidoanisol oder Anisidin, $C_6H_4.NH_2.OCH_3$, Amidophenoläthyläther oder Amidophenetol, $C_6H_4.NH_2.OC_2.H_5$, Amidophenolamyläther oder Amidophenamylol, $C_6H_4.NH_2.OC_5H_{11}$, sowie die entsprechend zusammengesetzten Methyl-, Aethyl- und Amyläther des Amidocresols, $C_7H_6.NH_2.OH$, und der beiden isomeren Amidonaphtole $\alpha\beta$, $C_6H_6.NH_2.OH$. Zur Herstellung der Diazoanisolsulfosäuren dienen die Amidoverbindungen: Anisidinsulfosäure, $C_6H_3.SO_3H.NH_2.OCH_3$, Amidophenetolsulfosäure, $C_6H_3.SO_3H.NH_2.OC_2H_5$, Amidophenamylolsulfosäure $C_6H_3.SO_3H.NH_2.OC_5H_{11}$, sowie die zusammengesetzten Methyl-, Aethyl- und Amyläther der Amidocresolsulfosäure, $C_7H_5.SO_3H.NH_2.OH$, und der Amidonaphtolsulfosäure, $C_{10}H_5SO_3H.NH_2.OH$. Aus der Vereinigung von je 1 Mol. der genannten Diazokörper mit je 1 Mol. der Naphtole

und der Naphtosulfosäuren werden rothe und violette Azofarbstoffe erzeugt. Zur Herstellung der Anisolroth genannten scharlachrothen Farbstoffe werden 10 Kilogrm. Anisidin mit 30 Kilogrm. concentrirter Salzsäure in 200 Liter Wasser gelöst und durch allmählichen Zusatz einer wässerigen Lösung von 5,61 Kilogrm. reinem Natriumnitrit in salzsaures Diazoanisol übergeführt. Beim Eintragen dieser Lösung in eine alkalisch zu haltende Auflösung von 18,2 Kilogrm. betanaphtolmonosulfosaurem Natrium scheidet sich das Anisolroth als rother Niederschlag aus. Man vervollständigt die Fällung durch Zusatz von Kochsalz, filtrirt und trocknet. Statt des Diazoanisols können die äquivalenten Mengen der anderen genannten Amidoanisole in derselben Weise mit der Betanaphtolmonosulfosäure combinirt werden. Man erhält so scharlachrothe Farben aus den Phenol- und Cresolverbindungen; die Aether der Amidonaphtole geben violette, orseilleähnliche Farbstoffe. Um die Farbstoffe aus Diazoanisolsulfosäuren herzustellen, wird z. B. 1 Kilogrm. Anisidin mit 4 Kilogrm. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Probe sich klar in Wasser löst. Nun wird alles in Wasser gelöst, die überschüssige Schwefelsäure als Gyps entfernt und durch Zusatz von kohlensaurem Natrium das Natronsalz der Anisidinsulfosäure dargestellt. In derselben Weise werden die Sulfosäuren der anderen genannten Amidoanisole erhalten. Nach einem anderen Verfahren wird 1 Kilogrm. anisolsulfosaures Natrium in 2 Kilogrm. Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. nach und nach unter Vermeidung zu starker Erhitzung eingetragen. Die krystallinisch ausscheidende Nitrosäure wird von der überschüssigen Salpetersäure mechanisch getrennt und durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten. Mittels Zinn und Salzsäure führt man diese in die Anisidinsulfosäure über. In derselben Weise werden die Sulfosäuren der anderen Amidoanisole aus den entsprechenden Anisolsulfosäuren erhalten. Zur Farbstoffdarstellung mittels der Diazoanisolsulfosäuren werden 16,5 Kilogrm. Anisidinsulfosäure in 20 Kilogrm. concentriter Salzsäure und 200 Liter Wasser eingetragen und durch Zusatz von 5,61 Kilogrm. reinem Natriumnitrit in Diazoanisolsulfosäure übergeführt. Durch Zusatz derselben zu einer alkalisch zu erhaltenden Auflösung von 11,7 Kilogrm. Betanaphtol oder 18,2 Kilogrm. Betanaphtolmonosulfosäure oder 24,7 Betanaphtoldisulfosäure scheiden sich die Farbstoffe als rothe Niederschläge aus. Man vervollständigt die Fällung durch Zusatz von Kochsalz, filtrirt und trocknet. Statt der Diazoanisolsulfosäure können die äquivalenten Mengen der anderen Diazoanisolsulfosäuren in derselben Weise mit dem Betanaphtol und den Betanaphtol-Mono- und Disulfosäuren combinirt werden. Es entstehen so aus den Phenol- und Cresolverbindungen rothe Farbstoffe, aus den Aethern der Amidonaphtolsulfosäuren aber violette, orseilleähnliche Farbstoffe. Die durch Nitriren geeigneter Naphtolsäuren hergestellten Nitrosulfosäuren des Alphanaphtols, namentlich die Binitronaphtolsulfosäure bildet schöne, wasserlösliche Farbstoffe (vgl. Jahresb. 1880 S. 781).

P. Gries[1]) theilt neue Untersuchungen über Diazoverbindungen mit, welche sämmtlich Farbstoffe sind.

m-Azobenzöesäure-phenol, $C_6H_4.COOH.N.NC_6H_4.OH$ wird erhalten, wenn man in eine Lösung von Phenol in überschüssiger Kalilauge nach und nach eine dem angewandten Phenol äquivalente Menge salpetersaure oder salzsaure *m*-Diazobenzöesäure einträgt und nach einigem Stehen die stark gelbgefärbte Lösung mit Salzsäure übersättigt. Die abgeschiedene neue Säure wird darauf von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist mit Anwendung von etwas Thierkohle gereinigt. So gewonnen bildet sie röthlich gefärbte Nädelchen oder kleine Blättchen, die sich schon in der Kälte sehr leicht in starkem Alkohol oder Aether lösen, aber selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich sind. Sie schmilzt bei 220⁰, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden; erhitzt man stärker, so tritt vollständige Verkohlung ein. Sie hat einen bitteren Geschmack.

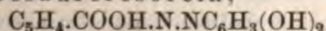
Die *m*-Azobenzoësäure-*o*-phenolsulfosäure,



$$C_6H_4.COOH.N.NC_6H_3.OH.SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$$

bildet sich beim Eintragen von salpetersaurer *m*-Diazobenzoësäure in eine alkalische Lösung von Orthophenolsulfosäure. Versetzt man nach einiger Zeit die Lösung mit Essigsäure, so scheidet sich zunächst ihr saures Kaliumsalz in hellgelben Krystallen ab. Dieses wird durch Umkrystallisiren gereinigt und darauf in möglichst concentrirter, heisser, wässriger Lösung mit viel überschüssiger Salzsäure vermischt, wodurch die neue Säure nahezu vollständig abgeschieden wird. Sollte sie noch Spuren von Kali enthalten, so entfernt man dieses durch abermaliges Auflösen der Säure in kochendem Wasser und Wiederausfällen mit starker Salzsäure. So dargestellt, bildet sie braunrothe, krystallinische Körner, wogegen sie aus kalter, wässriger Lösung durch Salzsäure als gelbe, schleimige Masse abgeschieden wird, welche sich bei mikroskopischer Betrachtung als aus haarfeinen Nädelchen bestehend erweist. Die neue Säure ist sowohl im Wasser als auch in Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich, weniger leicht aber in Aether. Ihr Geschmack ist sauer und zusammenziehend. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwicklung von Schwefligsäure.

m-Azobenzoësäureresorcin;



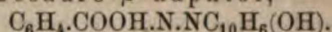
$$C_5H_4.COOH.N.NC_6H_3(OH)_2$$

wird aus der sehr verdünnten wässrigen Lösung des Kalisalzes in braunrothen, violettglänzenden Nadeln abgeschieden. Aus kochendem Alkohol dagegen, in welchem die Säure ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt sie in braungelben, schmalen Blättchen. Sie ist fast ganz geschmacklos. Beim Erhitzen verkohlt sie unter schwacher Verpuffung. Sowohl diese Säure, als auch die beiden zuvor beschriebenen färben Wolle und Seide gelb.

---

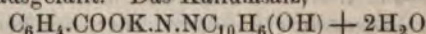
1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 2032.

m-Azobenzoësäure-β-naphtol,



$C_6H_4.COOH.N.NC_{10}H_6(OH)$.

bildet sich durch Einwirkung von salpetersaurer Diazobenzoësäure auf eine alkalische Lösung von β-Naphtol. Nachdem man die tiefgelbroth gefärbte Flüssigkeit einige Zeit der Ruhe überlassen hat, wird sie mit sehr viel Wasser verdünnt und darauf mit Salzsäure übersättigt, wodurch eine sofortige vollständige Abscheidung der neuen Säure bewirkt wird. Man trennt sie nun von der Mutterlauge und reinigt sie dann durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol. Sie bildet rothgelbe, schwach goldglänzende Nadeln oder Blättchen, die von kochendem Alkohol ziemlich leicht aufgenommen werden, dagegen schwer löslich sind in kaltem Alkohol und Aether und ganz unlöslich selbst in kochendem Wasser. Bei 235^0 schmilzt sie zu einem gelbrothen Oel, welches beim stärkeren Erhitzen verkohlt, unter Bildung einer kleinen Menge einer flüchtigen, zähen, braunen Masse. Sie schmeckt schwach bitter. Von Schwefelsäure wird sie zu einer intensiv gelbrothen, in dünnen Schichten violettroth erscheinenden Flüssigkeit gelöst, aber durch Wasserzusatz aus dieser Lösung wieder ausgefällt. Das Kaliumsalz,



$C_6H_4.COOK.N.NC_{10}H_6(OH) + 2H_2O$

bildet namentlich in heissem Wasser sehr leicht lösliche, kleine, rothgelbe Nadeln oder Blättchen.

Der Aethyläther, $C_6H_4.COO(C_2H_5).N.NC_{10}H_6(OH)$ fällt sofort krystallinisch aus, wenn man eine alkalische Lösung von β-Naphtol mit salpetersaurem Meta-Diazobenzoësäureäthyläther vermischt. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, worin er leicht löslich ist, und woraus er sich beim Erkalten zum grössten Theile wieder ausscheidet, entweder in gelbrothen Nadeln, oder beim langsamen Krystallisiren in langen, schmalen, meist sechsseitigen Blättchen, die einen goldgrünen Flächenschimmer zeigen. Er ist leicht löslich in Aether und unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 104^0. In sehr kleinen Quantitäten und bei sehr vorsichtigem Erhitzen lässt er sich, ohne Zersetzung zu erleiden, verflüchtigen.

Das Amid, $C_6H_4.CON(NH_2).N.NC_{10}H_6(OH)$, wird durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzamid [$C_6H_3N_2(CONH_2),NHO_3$] auf eine alkalische Lösung von β-Naphtol erhalten. Es ist selbst in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich. Beim Erkalten erstarrt die kochend gesättigte alkoholische Lösung zu einem aus verschlungenen, haarfeinen, tief orange gefärbten Nadeln bestehenden Krystallbrei. In Wasser ist sie ganz unlöslich und auch sehr wenig in Aether. Beim Erhitzen schmitzt es unter Zersetzung. Kochende wässrige Kalilauge löst es allmählich unter Ammoniakentwicklung und Bildung von Azobenzoësäure-β-Naphtol.

Zur Darstellung der *m*-Azobenzoësäure-β-naphtolsulfosäure, $C_6H_4.COOH.N.NC_{10}H_5(OH)(SO_3H)$ wird salpetersaure Diazobenzoësäure in eine alkalische Lösung von β-Naphtosulfosäure eingetragen und hernach die tief rothgelbe Flüssigkeit heiss mit viel starker

lzsäure vermischt, durch welche sie, namentlich beim Erkalten, nahezu llständig ausgefällt wird. Man reinigt sie, indem man sie auf einem lter sammelt, mehrmals mit verdünnter Salzsäure wäscht, darauf in glichst wenig heissem Wasser löst und dann durch Salzsäure wieder scheidet. Sie krystallisirt in dunkelrothbraunen, schwach grünglän- nden Nadeln oder Blättchen. Obwohl dieselbe in kaltem Wasser mlich schwer und in heissem leicht löslich ist, so krystallisirt sie nnoch beim Erkalten der kochend gesättigten wässrigen Lösung nicht der aus, sondern es geschieht dieses erst beim allmählichen freiwilligen erdampfen der letzteren. Sie ist ganz unlöslich in Aether und wird rch selbst von kochendem Alkohol nur sehr wenig aufgenommen. Sie t fast ganz geschmacklos. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwick- ung von Schwefligsäure. Wolle und Seide werden davon schön orange färbt.

Um die *m*-Azobenzoësäure-β-naphtol-α-disulfosäure, $C_6H_4.COOH.N.NC_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$ im freien Zustande zu erhalten, wird e wässrige Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes der β-Naphtol- disulfosäure mit etwas Ammoniak vermischt, darauf die nöthige Menge petersaurer Diazobenzoësäure zugesetzt, nach einiger Zeit die tief rothgelbe Flüssigkeit mit sehr viel Wasser verdünnt, mit Salzsäure stark gesäuert, und dann kochend heiss Chlorbaryum zugefügt, wodurch die sscheidung eines voluminösen, rothen Niederschlages bewirkt wird. r letztere, aus dem sauren Baryumsalze der darzustellenden Säure tehend, wird nun sofort auf einem Filter gesammelt und dann so lange t Wasser gewaschen, bis er vollständig von der Mutterlauge befreit , worauf man ihn in Wasser vertheilt und mit einer zur Sättigung des rin enthaltenen Baryums genau hinreichenden Menge Schwefelsäure setzt. Verdampft man hernach die von dem entstandenen schwefel- uren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit, so hinterbleibt die neue Säure als e gelbrothe, nur wenig krystallinische Masse. Dieselbe ist sowohl kaltem Wasser, als auch in kaltem Alkohol sehr leicht löslich und rd aus der alkoholischen Lösung durch Aether in Flocken wieder aus- fällt. Versetzt man ihre heisse alkoholische Lösung dagegen mit hin- ichend viel starker Salzsäure, so scheidet sie sich beim Erkalten in lbrothen, mikroskopischen Nädelchen aus, welche sich beim Trocknen Luftbade braun färben. In höherer Temperatur verkohlt sie unter r starkem Aufblähen und Entbindung von schwefliger Säure. Ihr schmack ist sauer und zusammenziehend. Sie färbt Wolle und Seide ön orange-scharlach.

m-Azosulfobenzoësäure-β-naphtol-α-disulfosäure,

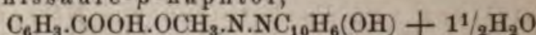
$$C_6H_3.COOH.SO_3H.N.NC_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$$

se vierbasische Säure wurde durch Einwirkung von Diazosulfobenzoë- re auf β-Naphtol-α-disulfosäure, und zwar in ähnlicher Weise wie die or beschriebene Säure dargestellt. Aus ihrer concentrirten heissen serigen Lösung wird sie durch Salzsäure in stark glänzenden, gelb- en Nadeln oder kleinen Prismen abgeschieden. In Wasser und

Alkohol ist sie schon in der Kälte äusserst leicht löslich, jedoch ist
an der Luft nicht zerfliesslich. Aether nimmt sie nicht auf.

Die zunächst zu erwähnenden Säuren werden durch Einwirkun
von salpetersaurer Diazoanissäure auf β-Naphtol, bezieh. dessen Sulf
säuren erhalten, und zwar verfährt man bei deren Darstellung gen
ebenso wie bei derjenigen der bezüglichen, zuvor beschriebenen Azobe
zoësäure-naptholabkömmlinge.

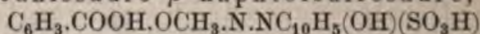
Azoanissäure-β-naphtol,



$$C_6H_3.COOH.OCH_3.N.NC_{10}H_6(OH) + 1^1/_2H_2O$$

scheidet sich durch Zusatz von Salzsäure zur sehr verdünnten heiss
wässerigen Lösung ihres Kaliumsalzes als anscheinend amorphe, vol
minöse, hochrothe Masse aus, welche beim Trocknen zu harten Klump
zusammenschrumpft. Sie ist auch selbst in kochendem Alkohol nur se
schwer löslich und krystallisirt daraus in sehr kleinen Nädelchen od
Blättchen. Aether, Benzol und Chloroform nehmen sie ebenfalls n
sehr wenig auf. Sie schmilzt beim Erhitzen, erleidet dabei aber, unt
Bildung eines rothen Rauchs, zu gleicher Zeit eine Zersetzung.
Schwefelsäure löst sie sich mit tief blutrother Farbe. Sie ist fast ga
geschmacklos.

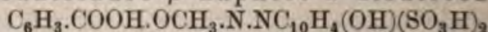
Die Azoanissäure-β-naphtolsulfosäure,



$$C_6H_3.COOH.OCH_3.N.NC_{10}H_5(OH)(SO_3H)$$

wird durch Zusatz von starker Salzsäure zu ihrer concentrirten heiss
wässerigen Lösung in dunkelrothen, sehr kleinen Nädelchen abgeschied
wogegen sie aus heisser alkoholischer Lösung durch Salzsäure in Nädelch
von schwarzbrauner Farbe ausgefällt wird, welche, namentlich beim Ze
reiben, einen schön grünen Metallglanz zeigen. Wahrscheinlich ist die
verschiedene Färbung durch eine Verschiedenheit im Krystallwasserge
halt bedingt. In salzsäurefreiem Wasser ist diese neue Säure schon i
der Kälte leicht mit scharlachrother Farbe löslich, etwas schwerer wi
sie von Alkohol und gar nicht von Aether aufgenommen. Sie schmeck
schwach sauer und zusammenziehend. Beim Erhitzen verkohlt sie unt
Entwickelung eines Geruchs nach Schwefligsäure. Wolle und Seid
werden davon sehr schön scharlachroth gefärbt.

Die Azoanissäure-β-naphtol-α-disulfosäure,



$$C_6H_3.COOH.OCH_3.N.NC_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$$

ist der vorhergehenden sehr ähnlich. Sie krystallisirt wie diese in se
kleinen Nädelchen, welche entweder braunroth, oder fast ganz schwa
gefärbt sind, beim Zerreiben metallisch grün werden und durch Befeucht
mit etwas Wasser eine blutrothe Farbe annehmen. Von der Monosulf
säure unterscheidet sie sich durch ihre grössere Löslichkeit in Wass
und Alkohol und namentlich auch dadurch, dass das beim Färben dam
erzeugte Scharlach röther ist und einen etwas bläulichen Stich besitz
In Aether ist diese Säure ebenfalls ganz unlöslich. Sie schmeck
ähnlich wie die vorige, aber stärker sauer. Beim Erhitzen zersetzt s
sich unter starkem Aufblähen und Entwicklung von Schwefligsäur
Ueber Schwefelsäure getrocknet, enthält sie noch 3 Mol. Krystallwasse

Aehnlich constituirte Säuren, wie die drei zuletzt beschriebenen, hat Verf. durch Einwirkung von Diazoäthylsalicylsäure auf β-Naphtol und dessen Sulfosäuren erhalten. Dieselben sind ebenfalls sehr schön scharlachroth färbende Farbstoffe, für welche und für die entsprechenden Methylverbindungen, eine technische Verwendung in Aussicht steht. Näher untersucht hat er sie nicht (vgl. S. 433).

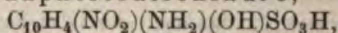
Die Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. (D. R. P. Nr. 14,954) beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus Nitroderivaten des Naphtalins. Zunächst wird aus Monobromnaphtalin Dinitrobromnaphtalin dargestellt, aus welchem man durch Behandeln mit der 8fachen Menge einer Mischung gleicher Theile Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure isomere Tetranitromonobromnaphtaline erhält. Von diesen ist das für die folgende Behandlung geeignetste in Eisessig, Benzol u. s. w. leicht löslich und lässt sich in diesem das Bromatom leicht ersetzen, z. B. beim Kochen mit Natronlauge durch Hydroxyl. Das so erhaltene Tetranitronaphtol bildet einen gelben Farbstoff, dessen Metallsalze ebenfalls als Farbstoffe Verwendung finden können.

Dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 15,250) fanden ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des Betanaphtols auf Diazoverbindungen der aromatischen Säuren, und zwar bezweckt es die Herstellung rother Farbstoffe aus den beiden Disulfosäuren des Betanaphtols durch Einwirkung derselben auf Diazoverbindungen der Aethyl- und Methyläther der Benzoësäure, Zimmtsäure und der beiden Naphtoësäuren. Die genannten Diazoverbindungen entstehen in bekannter Weise durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Salze der Amidoverbindungen genannter Aether. Der gewünschte Farbstoff wird z. B. aus Paraamidobenzoësäureäthyläther erhalten, wenn 16,5 Kilogrm. Paraamidobenzoësäureäthyläther in 200 Kilogrm. Wasser und 20 Kilogrm. Salzsäure von 20° B gelöst und unter gutem Abkühlen 6,9 Kilogrm. Natriumnitrit hinzugefügt werden. Das so erhaltene Diazochlorid des Aethers wird zu einer alkalischen Lösung von 35 Kilogrm. betanaphtoldisulfosaurem Natrium hinzugefügt, worauf sich der Farbstoff in Form eines gelbrothen Pulvers ausscheidet und durch Umlösen und Fällen mit Salz und Trocknen rein erhalten wird. Es werden auch Farbstoffe durch Vereinigung des in Spiritus unlöslichen betanaphtoldisulfosaurem Natriumsalzes mit den Diazoverbindungen der Methyl- und Aethyläther der Benzoësäure, der Zimmtsäure und der Alpha- und Betanaphtoësäure dargestellt. Dabei bilden sich aus den Aethern der Paradiazobenzoësäure gelbrothe Farbstoffe, aus den Aethern der Paradiazozimmtsäure rothe Farbstoffe, aus den Aethern der Diazoalphanaphtoësäure Farbstoffe von bläulicher Bordeauxfarbe und aus den Aethern der Diazobetanaphtoësäure Farbstoffe von röthlicher Bordeauxfarbe.

Die badische Anilin- und Sodafabrik bringt seit einiger Zeit einen von H. Caro entdeckten Farbstoff in den Handel unter der Bezeichnung

Naphtolgelb S, dessen Formel $C_{10}H_4(NO_2)_2SO_3K.OK$, daher das Kalisalz einer Sulfonsäure des Binitronaphtols. Diese Sulfonsäure besitzt in erhöhtem Maasse die werthvoll färbenden Eigenschaften des Naphtalingelbs (Binitronaphtol). Durch den Eintritt der Sulfongruppe ist die Flüchtigkeit beim Dämpfen aufgehoben und hat der Farbstoff die Eigenschaft erhalten, sich inniger mit der Faser zu vereinigen. Dieselbe Thatsache hat bekanntlich bei den Azofarben gleichfalls zur Anwendung der Sulfonsäuren geführt. Nach der Patentbeschreibung (Jahresber. 1880 S. 781) wird α-Naphtol durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in eine Trisulfonsäure verwandelt. Dieselbe bildet ein in Wasser leicht lösliches, gut krystallisirendes Kalisalz, welches der Formel $C_{10}H_4(SO_3K)_3OK$ entsprechend zusammengesetzt ist. Die Säure wie ihre Salze werden durch verdünnte Salpetersäure bei mässiger Temperatur (50°) leicht nitrirt. Hierbei werden zwei der Sulfongruppen durch Nitrogruppen ersetzt. Die durch Nitriren der freien Naphtoltrisulfonsäure erhaltene Sulfonsäure des Dinitronaphtols lässt sich besonders aus heisser Salzsäure gut krystallisiren; sie bildet lange, gelbe Nadeln. Die heisse, wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten. Sie besitzt ein ausserordentliches Färbevermögen. Das oben erwähnte Kalisalz bildet den Farbstoff des Handels. Dasselbe ist in kaltem Wasser ausserordentlich schwer, leichter in heissem löslich. Es bildet citronengelbe, krystallinische Krusten. Beim Erhitzen wird das Salz tiefroth und verpufft schwach. Fügt man zu einer Lösung der freien Binitronaphtolsulfonsäure eine Lösung von Kaliumsulfat, so wird obiges Kalisalz ausgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das normale Kalisalz $C_{10}H_4(NO_2)_2.SO_3K.OK$ in ein löslicheres, hellgelb gefärbtes, saures Salz. Durch kochende concentrirte Salzsäure lässt sich jedoch die freie Binitronaphtolsulfonsäure aus dem Naphtolgelb S. erhalten. Von den Salzen sind das Natrium- und Ammoniumsalz leicht, die Baryum- und Bleisalze sehr schwer löslich. Reductionsmittel verwandeln die Sulfonsäure je nach den Umständen in die entsprechende Nitroamido- oder Biamidoverbindung.

Nitroamidonaphtolsulfonsäure,



$$C_{10}H_4(NO_2)(NH_2)(OH)SO_3H,$$

bildet sich vorübergehend bei der Reduction des Naphtolgelbs mit Zinn und Salzsäure und entsteht leichter bei Anwendung von Zinnchlorür. 10 Grm. Naphtolgelb wurden in einem Liter Wasser gelöst, dem etwas Salzsäure zugefügt war, dann wurden 50 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure zugegeben, zum Kochen erhitzt und 200 Kubikcentim. Zinnchlorürlösung (etwa 50 Grm. Zinn im Liter) zugefügt. Nach einiger Zeit schieden sich goldgelbe Blättchen aus. Sie sind in kaltem Wasser unlöslich und lösen sich ziemlich schwierig in heissem Wasser. In Alkalien lösen sie sich mit intensiv blutrother Farbe.

Biamidonaphtolsulfonsäure, $C_{10}H_4(NH_2)_2OH.SO_3H$ erhält man durch Reduction des Naphtolgelbs mit Zinn und Salzsäure in Form der Verbindung $(C_{10}H_4(NH_2)_2OH.SO_3)_2Sn + 2\,HCl + 4\,SnCl_2$

Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung zersetzt sich ımpfen; durch Oxydation mit Eisenchlorid giebt sie dem ıtol entsprechende Sulfosäure, die Biimidonaphtolsul-, $C_{10}H_4.SO_3H.ONH,NH_2$ in kupferrothen Nadeln. Nach ırsuchen würden dem Naphtolgelb und der α-Naphtotrisulfon- vermuthlich folgende Formeln zukommen:

$(SO_3H).C_2.C_4H(OH)(SO_3H)_2$, Naphtoltrisulfonsäure,

$(SO_3H).C_2.C_4H(OH)(NO_2H)_2$, Säure des Naphtolgelb.

ırössere Anzahl von Versuchen hat gezeigt, dass das Naph-er das freie Binitronaphtol, durch Einwirkung von Schwefel-icht in eine entsprechende Sulfonsäure verwandeln lässt.

ınstitution der Nitroso-β-Naphtolsulfonsäure be-Meldola[1]), O. Miller[2]) und C. Liebermann[3]) die chinone — E. H. Armstrong[4]) die drei Disulfonsäuren ins.

ıanthren- und Anthracenfarbstoffe. Zur Herstellung ıhtalsäure wird nach A. Claus[5]) durch Nitriren von ınhydrid hergestellte Nitrophtalsäure in verdünnter Natron-t und auf je 100 Grm. Säure nach und nach mit einem ıs 60 Grm. Natrium und 4 Kilogrm. Quecksilber versetzt. ıhbraunen Lösung scheidet sich das azophtalsaure Natrium, $_2O_8.10H_2O$, in schönen gelbrothen Krystallen aus. Die els Salzsäure abgeschiedene Azophtalsäure, $C_{16}H_{10}N_2O_8$, ıelbe Krystalle.

r Herstellung des künstlichen Alizarins wollen er und C. J. Marzell in London (D. R. P. Nr. 12,938) die rige Lösung der Alizarinschmelze mit Schwefligsäure sättigen. eschlagene Alizarin wird abgepresst, die Lauge mit Calcium-, er Strontiumhydrat behandelt, das gebildete kaustische Alkali ıen Schmelze wieder verwendet und die gefällten schweflig-lischen Erden mit Salzsäure zerlegt, um die Schwefligsäure e gelöste Schmelze einzuleiten.

Behandlung von Alizarin in ammoniakalischer Lösung mit at H. Römer[6]) das nach der Gleichung $C_{14}H_8O_4 + 2H_2$ $_3 + H_2O$ in hellgelben Nadeln krystallisirende Desoxy-$C_{14}H_{10}O_3$, erhalten. Wird die alkalische Lösung desselben ıchüttelt, so bildet sich wieder Alizarin.

initrooxyanthrachinon darzustellen, wird nach S. E. ınächst käufliches anthrachinonmonosulfosaures Natrium im

ın. Chem. Soc. 39 p. 40.
chte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1600.
chte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1310 und 1795.
nic. News 43 p. 288.
chte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1330.
chte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1259.
chte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 464.

Autoclaven mit der 5fachen Menge 20procentiger Natronlauge 5 b
6 Stunden auf 160 bis 165° erhitzt, die Schmelze mit Wasser verdün
und mit Salzsäure gekocht. Der Niederschlag wird mit Barytwas
kochend ausgezogen, um von dem gebildeten Alizarin zu trennen, u
aus dem Filtrate durch eine Säure das Monooxyanthrachino
$C_{14}H_8O_3$, in goldgelben Blättchen abgeschieden, welche bei 30
schmelzen. Wird diese Verbindung in die 15fache Menge rauchen
Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. eingetragen und auf 60 bis 70° erwär
so erhält man Dinitrooxyanthrachinon, $C_{14}H_5(NO_2)_2OH$.
Dieses ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter lösl
Die Lösung ist gelb oder rothgelb, je nach der Concentration.
Akohol, Aether und Benzol ist es schwer löslich, in Anilin löst es
leicht mit braunrother Farbe. Es färbt Wolle und Seide schön oran
Das Dinitrooxyanthrachinon schmilzt beim allmählichen Erhitzen u
Zersetzung, bei raschem Erhitzen verpufft es. Es besitzt den Chara
einer schwachen Säure und zersetzt Acetate. Seine Salze sind ge
und krystallisiren meist in Nadeln oder Blättchen mit metallischem Gla
Beim Erhitzen verpuffen sie alle mehr oder minder stark.

5. **Anhang zu den Theerfarben.** Zur Herstellung von Re
cintartreïn erhitzt man nach G. Fraude[1]) 1 Mol. Weinsäure
2 Mol. Resorcin unter Zusatz von 1 Proc. Schwefelsäure 2 Stunde
165 bis 168°. Die Masse bläht sich unter Gasentwicklung auf und
erhält ein Harz, welches mit warmer Sodalösung behandelt wird. I
der Filtration wird mit Salzsäure gefällt und diese Operation wieder
Der im Wasserbad getrocknete Niederschlag wird in Alkohol gelöst
Thierkohle gekocht und die filtrirte concentrirte Lösung in Wasser
Umrühren gegeben. Nach dem Absetzen, Filtriren, Trocknen
Schwefelsäure erhält man ein dunkel olivengrün schimmerndes Pu
Dasselbe löst sich mit dunkelrother Farbe in kohlensauren Alk
Ammoniak und verdünnten Laugen. Die Lösungen zeigen eine au
ordentlich starke Fluorescenz wie das Resorcinphtaleïn. Der K
löst sich leicht in Alkohol, schwierig in heissem Wasser und verdün
Mineralsäuren. Die stark alkalische Lösung wird beim Kochen
Zinkstaub entfärbt, eine phtalidinähnliche Reaction konnte mit
Reductionsprodukt nicht erzielt werden. Die Bromverbindung, erh
rch Zusatz von in Alkohol gelöstem Brom zur weingeistigen Lö
t sich mit prächtig carmoisinrother Farbe in Alkalicarbonaten. I
seinem ganzen Verhalten äusserst ähnlichen Körper (Resorcinci
ielt Verf., als er die Weinsäure durch Citronensäure ersetzte u
brigen ganz so verfuhr wie oben angegeben. Die ausgezeichnet
uorescenz d ben alkalischen Lösung ist noch intensiver wi
er Weinsäu ng. Die Reaction erfolgt bei der Weinsäure
hne Schwe i der Citronensäure genügt ein äusserst ge
usatz der hwefelsäure wirkt auch Chlorzink. Diese

1) Be n chem. Gesellschaft 1881 p. 2558.

eigen die grösste Aehnlichkeit mit den Glycereïnen von Reichl.
e Farbstoffindustrie scheinen dieselben von untergeordneter Be-
g zu sein und dürften kaum mit den Phtalsäureverbindungen in
renz treten.
ie Constitution des Galleïns und Cöruleïns bespricht
schka[1]), — A. de Montlaur[2]) die bekannte Herstellung des
s.
ır Herstellung von Eupittonsäure aus Holztheer wird
h. Timmermann und R. Grätzel in Braunschweig (D. R. P.
787) das schwere Destillat des Holztheeröls (vgl. S. 407) mit
:. Alkali in 6 bis 12procentiger Lösung versetzt und erwärmt,
fferente Oel abgenommen, die alkalische Lösung heiss filtrirt und
Proc. Kochsalz versetzt. Beim Erkalten scheidet sich der Pyro-
ure- und Methylpyrogallussäure-Dimethyläther in krystallinischer
us. Diese werden abfiltrirt und ausgepresst. Die Pressmasse
n neuem in Wasser gelöst, filtrirt, eingedampft, auf Horden ge-
t und pulverisirt. Das Pulver wird in einer offenen, mit Rühr-
rsehenen Schale bei 160 bis 220° einige Stunden erhitzt, wobei
t reichlichen Zutritt haben muss. Die Masse ist dann blau und
ıd geworden. Oder das Pulver wird in eine drehbare eiserne
el gebracht, die in einem Feuerungskanale liegt, so dass die 160
° warmen Rauchgase durch die Drahtgitterböden der Trommel
ıstreichen können. Das entstandene eupittonsaure Alkali wird
er gelöst und warm filtrirt. Aus der Lösung wird durch Salz-
e Eupittonsäure gefällt, die durch nochmaliges Umwandeln in
riumsalz, Fällen desselben mit Kochsalzlösung und abermalige
ıng mit Salzsäure weiter gereinigt wird (vgl. Jahresber. 1880
.
r Untersuchung, ob man es bei käuflichen Farben
nischen zu thun hat, empfiehlt E. Lindinger[3]) nachfolgendes
Verfahren, das jedem Praktiker mit genügender Schärfe auch
e Art der einzelnen, in der Mischung befindlichen Farbstoffe in
ss setzen kann. Zwei gewöhnliche Glasplatten, von denen die
össer ist als die andere, werden auf das sorgfältigste blank und
geputzt. Hierauf gebe man auf die grössere nur eine Spur des
suchenden, fein geriebenen Materiales, schütte dasselbe herunter,
nur ein äusserst kleiner Theil auf dem Glase bleibt, decke die
Platte darauf, presse zusammen und verschiebe die letztere
Dann tropfe man auf die grössere Platte Wasser, neige dieselbe,
ich das Wasser zwischen die Gläser ziehen und mit dem Farb-
Berührung kommen kann, und beobachte die Anzahl und Art
tehenden Farben. Auch Alkohol kann Verwendung finden, doch

1) Liebig's Annal. 209 p. 249.
2) Monit. scientif. 10 p. 1338.
3) Allgem. Zeitschrift f. Textilindustrie 1881 p. 53.

ist von ihm wie vom Wasser nur ein kleiner Tropfen in Anwendung zu bringen.

Alkaloide u. dgl.

Aconitin. A. Schneider[1]) bespricht eingehend Darstellung und Constitution des englischen und deutschen Aconitins.

Arbutin. Nach H. Schiff[2]) kommt dem Arbutin die Formel $C_{12}H_{16}O_7$ zu. Es bildet lange, seidenglänzende Nadeln, welche bei 165 bis 166° schmelzen und sich schwierig von dem Methylarbutin, $C_{13}H_{18}O_7$ trennen lassen. Ob die Arbutin liefernden Pflanzen immer Methylarbutin enthalten, bleibt noch festzustellen.

Brucin. Nach A. Shenstone[3]) kommt dem reinen Brucin die Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4$ zu. Igasurin konnte in den Mutterlaugen nicht aufgefunden werden (vgl. Jahresb. 1880 S. 463).

Caffeïn. R. Maly und F. Hinteregger[4]) erhielten durch Oxydation mit Chromsäure aus dem Caffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2$, Dimethylparabansäure, $C_5H_6N_2O_3$, und aus dem ähnlichen Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$, in gleicher Weise Methylparabansäure, $C_4H_4N_2O_3$. Diese Oxydation des Caffeïns durch Chromsäure geschieht nach folgender Gleichung:

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 3O + 2H_2O = C_5H_6N_2O_3 + 2CO_2 + CNH_5 + NH_3$$

und die des Theobromins nach der Gleichung:

$$C_7H_8N_4O_2 + 3O + 2H_2O = C_4H_4N_2O_3 + 2CO_2 + CNH_5 + NH_3.$$

Nach E. Fischer[5]) lässt sich in dem Bromcaffeïn, $C_8H_9N_4O_2Br$, das Brom leicht durch Hydroxyl ersetzen. Das so gewonnene Hydroxycaffeïn, $C_8H_9N_4O_2.OH$, giebt mit Brom ein Additionsprodukt, welches beim Lösen in Alkohol $C_8H_9N_4O_2.OH(OC_2H_5)_2$ bildet. Diese Verbindung giebt beim Erwärmen mit Salzsäure Apocaffeïn, $C_7H_7N_3O_5$, welches beim Kochen mit Wasser in Hypocaffeïn, $C_6H_7N_3O_3$, und Kohlensäure zerfällt und beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Mesoxalsäure.

Chinaalkaloide. O. Hesse[6]) unterscheidet zwischen Cinchonidin und Homocinchonidin. Beide Alkaloide sind nach der gleichen Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ zusammengesetzt und geben bei einer gewissen Concentration der betreffenden Lösungen gleich zusammengesetzte neutrale Sulfate von verschiedenem Aussehen und Verhalten. Das Cinchonidin wurde bis vor wenigen Jahren im Handel fast allgemein Chinidin genannt. Es krystallisirt in Blättchen oder kurzen Prismen, welche bei 200° schmelzen. Sein neutrales Sulfat mit $6H_2O$ löst sich bei 22° in

1) Archiv der Pharm. 209 p. 327.
2) Liebig's Annal. 206 p. 159.
3) Chemic. News 43 p. 289.
4) Monatshefte für Chemie 1881 p. 87 und 126.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 637, 813 und 1905.
6) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 45, 1683, 1888 und 1890.

67 Th. Wasser, sehr leicht in kochendem Wasser und krystallisirt aus der heissen Lösung beim Erkalten in stark glänzenden Prismen oder in feineren, weniger glänzenden Nadeln, je nach den Verhältnissen, welche sowohl von der relativen, wie auch von der absoluten Menge der gelösten Substanz abhängen. Das Homocinchonidin trifft man im deutschen Handel meist unter dem Namen „Cinchonidin purum" an. Es schmilzt bei 205 bis 206⁰, dreht in saurer Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes schwächer nach links als das vorige Alkaloid und liefert ein neutrales Sulfat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2SO_4H_2 + 6H_2O$, welches sich bei 2⁰ in 69 Th. Wasser löst. Dieses Sulfat krystallisirt ebenfalls in zwei Formen, nämlich in mattweissen, ziemlich gut ausgebildeten Prismen und in zarten, weissen Nadeln.

Vermischt man die concentrirte wässrige Lösung der beiden Chlorhydrate je mit dem halben Gewichte der letzteren an Glaubersalz, dasselbe in möglichst wenig Wasser gelöst, so erfolgt in beiden Fällen käsige Abscheidung des betreffenden Alkaloïdsulfates. Verfährt man jedoch in der Weise, dass man je 0,5 Kilogrm. der Chlorhydrate in der 60fachen Menge heissen Wassers löst und dazu die berechnete Menge Glaubersalz bringt, so entstehen in dem einen Falle prächtige Krystallnadeln von Cinchonidinsulfat, welches nach dem Trocknen an der Luft ein lockeres Haufwerk von langen, glänzenden Prismen darstellt, die zwar nach kurzer Zeit mattglänzend werden, indem sie verwittern, jedoch nach monatelanger Aufbewahrung noch 11,5 Proc. Krystallwasser $= 5H_2O$ enthalten. In dem anderen Falle dagegen bilden sich zarte, weisse, büschelförmig vereinigte Krystallnadeln von Homocinchonidinsulfat, welche, wenn man sie aus der Flüssigkeit herausnimmt und an der Luft trocknen lässt, zu unansehnlichen Massen einschrumpfen, die bald kein Krystallwasser mehr enthalten. Ein namhafter Unterschied der beiden Sulfate tritt auch in der Löslichkeit derselben hervor, sobald nur gewisse Temperaturen eingehalten werden. Das Homocinchonidinsulfat löst sich bei 22⁰ etwas schwerer in Wassser als das Cinchonidinsulfat, bei etwa 40⁰ besitzen die beiden Sulfate die gleiche Löslichkeit, mit zunehmender Temperatur wird aber dann das Homocinchonidinsulfat löslicher. Bemerkenswerth ist das Verhalten der bei 50⁰ gesättigten, wässerigen Lösung der beiden Sulfate beim Erkalten. Bringt man nämlich davon je etwa 50 Kubikcentim. in zwei kleine 40 bis 50 Millim. im Durchmesser haltende Bechergläser, so erstarrt sehr bald in dem einen Gefässe dessen Inhalt zu einer gallertartigen, aus zarten Krystallen bestehenden Masse, die so beschaffen ist, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne befürchten zu müssen, dass dessen Inhalt herausfällt. Nicht einmal ein Tropfen Flüssigkeit fliesst ab. In dem anderen Falle dagegen, beim Cinchonidinsulfat, bilden sich durchgehends glänzende Nadeln, die beim Umkehren des Gefässes grösstentheils sammt der ganzen Mutterlauge herausfallen.

Werden aus der, bei der Reinigung des Homocinchonidinsulfates erhaltenen Mutterlauge die Alkaloide mit Ammoniak niedergeschlagen und dann wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, hierauf in

überschüssiger Salzsäure gelöst und mit neutralem Natriumtartrat fraktionirt gefällt, so steigt der Schmelzpunkt der niederfallenden Basen von 205 auf 215°. Die letzten ausfallenden Theile bestehen im Wesentlichen aus Chinchamidin, allerdings gemischt mit einer anderen basischen Substanz, dessen Beseitigung anfangs Schwierigkeiten machte, bis die nahezu gereinigte Base in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganatlösung behandelt wurde, wodurch das Cinchamidin nicht angegriffen, die Beimengung aber rasch zerstört wird. In der Regel genügten zu dieser Reinigung nur wenige Tropfen der Permanganatlösung. Alsdann wird das Alkaloïd mit Ammoniak niedergeschlagen und aus verdünntem, kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das Cinchamidin wird auf solche Art in farblosen Blättchen und platten Nadeln, aus starkem Alkohol in kurzen, dicken Prismen erhalten. Es löst sich sehr schwer in Aether, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform, nicht in Wasser. Seine alkoholische Lösung reagirt basisch und wird von Salz- oder Schwefelsäure neutralisirt. Es ist linksdrehend; bei $t = 15$ und $p = 2$ in 97volumprocentigem Alkohol wurde $[\alpha]_D = -98,4^0$ gefunden. In saurer Lösung ist $[\alpha]_D$ grösser. Seine Lösung in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zeigt weder für sich Fluorescenz, noch giebt sie mit Chlor und Ammoniak grüne Färbung. Das Cinchamidin krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei 230° (uncorr.). Es ist nach $C_{20}H_{26}N_2O$ zusammengesetzt. Mit Säuren bildet es meist hübsch krystallisirende Salze. Näher untersucht wurden das Chlorhydrat, $C_{20}H_{26}N_2O, HCl + 2 H_2O$, welches in derben, rhombischen Prismen krystallisirt, das neutrale Tartrat, $(C_{20}H_{26}N_2O)_2, C_4H_6O_6 + 2 H_2O$, das farblose Prismen bildet, die in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem Wasser löslich sind, und die Chloroplatinate $(C_{20}H_{26}N_2O)_2, PtCl_6H_2 + 3 H_2O$ und $C_{20}H_{26}N_2O, PtCl_6H_2$. Ersteres bildet einen blassgelben, amorphen Niederschlag, das letztere Salz glänzende, orangefarbene, wasserfreie Blättchen. Das Cinchamidin krystallisirt leicht mit Cinchonidin und Homocinchonidin zusammen, nicht minder dessen Sulfat mit Homocinchonidinsulfat und auch dann mit Cinchonidinsulfat, wenn letzteres sich in der zweiten Form abscheiden kann. Das Gemisch der letzteren Art hat dann grosse Aehnlichkeit mit Homocinchonidinsulfat und scheint bisweilen auch wirklich dafür genommen worden zu sein.

Zur Herstellung von Chinamin werden nach O. Hesse[1], nachdem aus der Rohmutterlauge des schwefelsauren Chinins (200 Kilogrm. derselben enthalten gegen 150 Grm. Chinin und 30 Grm. Conchinamin) die durch Seignettesalz fällbaren Alkaloïde weggenommen sind und durch Fällen mit Ammoniak und Behandeln des Niederschlags mit Aether das darin schwer lösliche Cinchonin in der Hauptsache beseitigt ist, die zurückbleibenden und in Aether gelösten Alkaloïde in Essigsäure übergeführt. Diese Lösung wird dann nach vorheriger Neutralisation

1) Liebig's Annal. 207 p. 288.

in der Wärme so lange mit Rhodankaliumlösung vermischt, bis nach dem Erkalten der Lösung in derselben kein Cinchonin mehr nachzuweisen ist. Bis dieser Punkt erreicht wird, fällt das vorhandene Cinchonin und ein grosser Theil färbender Stoffe nieder. Die klare Lösung wird dann mit Natronlauge ausgefällt und der erhaltene harzige Niederschlag in der zur Auflösung erforderlichen Menge 80procentigem kochendem Weingeist gelöst, worauf beim Erkalten das Chinamin krystallisirt, welches durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol und Behandlung mit Thierkohle zu reinigen ist. Die Zusammensetzung des Chinamins entspricht der Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$. Hesse bespricht dann die Verbindungen und Umsetzungsprodukte des Chinamins. In folgender Tabelle, welche das optische Verhalten einiger dieser Stoffe zeigt, bedeutet p die Gewichtsmenge der activen Substanz in 100 Kubikcentim., A das Drehungsvermögen $(\alpha)_D$ dieser Substanz in der Auflösung in 97volumprocentigem Alkohol und W in Wasser und gewissen Mengen Salzsäure; n bedeutet dann die Menge Salzsäure in Mol.-Gew. gegeben. Die Versuchstemperatur war durchgehends 15°.

Bezeichnung der Substanz	p	A	p	n	W
Chinamin $C_{19}H_{24}N_2O_2$	2	+ 104,5°	2	1	+ 116,0°
	—	—	2	3	+ 117,1°
Salzsaures Chinamin $C_{19}H_{24}N_2O_2,HCl + H_2O$	2	+ 118,1°	2	0	+ 100,0°
Bromwasserstoffsaures Chinamin $C_{19}H_{24}N_2O_2,HBr + H_2O$	—	—	4	0	+ 88,2°
Chinamidin $C_{19}H_{24}N_2O_2$	2	+ 4,5°	—	—	—
Salzsaures Chinamidin $C_{19}H_{24}N_2O_2,HCl + H_2O$	—	—	2	0	0
Chinamicin $C_{19}H_{24}N_2O_2$	2	+ 38,1°	2	3	+ 47,0°
Apochinamin $C_{19}H_{22}N_2O$	2	0	2	1¹/₁₀	— 28,4°
	—	—	2	3	— 29,1°
	—	—	2	10	— 30,0°
Acetylapochinamin $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$	2	0	2	10	— 31,2°

A. Claus[1]) beschreibt die Methyl- und Aethylabkömmlinge des Chinins und macht einige, wesentlich gegen Hesse gerichtete Bemerkungen über das Cinchonidin. — W. Königs[2]) bespricht die Constitution des Cinchonins. — Nach Z. H. Skraup[3]) ist das von O. Hesse als Cinchonidin beschriebene Alkaloid der Hauptsache nach

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 84 und 413.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1852.
3) Monatshefte für Chemie 1881 p. 345 und 587.

identisch mit seiner Homocinchonidinbase und verdankt seine unwesentlichen Eigenthümlichkeiten nur einer geringen Beimischung von Chinin; er empfiehlt daher die letzte Bezeichnung aufzugeben und das linksdrehende Chinaalkaloid der Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ auch fernerhin Cinchonidin zu nennen. Derselbe untersuchte ferner die Umsetzungsprodukte des Chinins und Chinidins. — C. Forst und C. Böringer[1]) untersuchten das Cinchotin und Hydrocinchonidin.

Nach C. H. Wolff[2]) lässt die quantitative Bestimmung kleiner Mengen der fremden Chinaalkaloïde in den officinellen Handelssorten des Chinins durch Polarisation immerhin an Genauigkeit zu wünschen übrig, und ist hier die quantitative Bestimmung durch Ammoniaktitrirung nach Kerner schon wegen der leichteren und bequemeren Ausführung unbedingt vorzuziehen, nachdem man sich vorher durch die Hesse'sche und mikroskopische Prüfung nach Godeffroy von der Anwesenheit und Natur der fremden Chinaalkaloïde überzeugt hat. Dagegen nimmt die Genauigkeit der procentischen Bestimmung der fremden Chinaalkaloïde im Chinin auf polaristrobometrischem Wege zu, sobald grössere Mengen, etwa 20 Proc. oder mehr, in demselben enthalten ist, und ist dann die Kerner'sche Methode wegen der hier unausbleiblichen Multiplicationsfehler vorzuziehen. Er fand im salzsauren Chinin von Jobst und von Zimmer 2,94 Proc., in dem von Böhringer 5,9 Proc. Cinchonidin.

Will man nach Prollius[3]) den Gehalt einer Rinde an Chinin und in Aether löslichen Nebenalkaloïden bestimmen, so nimmt man auf 3 Grm. gepulverte Chinarinde 30 Grm. einer Mischung von 88 Grm. Aether, 4 Grm. Ammoniakflüssigkeit und 8 Grm. Alkohol; nach eingetretener Ablagerung des Pulvers kann man 20 Grm. der Lösung, in welchen die Alkaloïdmenge von 2 Grm. Chinarinde enthalten ist, ohne Filtration klar abgiessen. Wird dieser Abguss mit 5 bis 6 Tropfen, oder soviel verdünnter Schwefelsäure durchschüttelt, dass diese etwas vorwaltet, so lagert sich in der Ruhe eine dickflüssige Lösung der Alkaloïde am Boden des Glases ab, von welcher der Aether leicht abgegossen werden kann. Dieser hält mittels des beigemischten Weingeistes noch eine kleine Menge der Alkaloïdlösung zurück, die ihm durch wiederholtes Ausschütteln, zuerst mit 2 Grm. und dann mit noch 1 Grm. Wasser zu entziehen und darauf der zuerst abgelagerten beizumischen ist. Aus den vereinigten Lösungen werden die Alkaloïde mit Ammoniak gefällt, nachdem zuvor der Weingeist durch Erwärmen entfernt ist. Die Fällung wird zweckmässig in einem tarirten Schälchen vorgenommen, während die Flüssigkeit noch warm ist, indem die Alkaloïde dann harzartig sich ablagern, leicht abgewaschen, getrocknet und gewogen werden können.

Nach einer statistischen Berechnung der Presse med. belge ist der Chininsulfatverbrauch auf der ganzen Erde 100,000 Kilogrm.

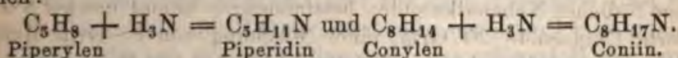
---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1266.
2) Archiv der Pharm. 219 p. 1.
3) Archiv der Ph[illegible] p. 85.

jährlich, welche 56,000,000 Frcs. kosten. Wenn der Verbrauch der anderen Chininsalze ungefähr 2,000,000 Frcs. geschätzt wird, so werden also 58,000,000 Frcs. jährlich für diese Drogue ausgegeben.

Colchicin. Nach J. Hertel[1]) werden die unzerkleinerten Colchicumsamen 4mal mit 85procentigem Alkohol digerirt, die vereinigten Auszüge mit Magnesia versetzt, nach einigen Stunden abfiltrirt und, womöglich im Vacuum, durch Destillation vom Alkohol befreit. Der Rückstand wird mit dem 10fachen Gewicht Wasser versetzt, von ausgeschiedenem Oel getrennt, filtrirt und mit Chloroform ausgeschüttelt, bis aller bittere Geschmack verschwunden ist. Das Chloroform lässt man in dünner Schicht verdunsten und trocknet das zurückbleibende Colchicin so lange bei 80 bis 100°, bis es spröde geworden ist. Den noch darin enthaltenen Farbstoff kann man durch Lösen des Colchicins in Wasser, Filtriren und Verdampfen der Lösung entfernen. Frische, im Juni gegrabene Knollen geben 0,08 Proc. Colchicin, reife Samen bis 0,4 Proc., unreife Samen nur wenig Ausbeute. Das Colchicin, $C_{17}H_{23}NO_6$, schmilzt bei 145° und giebt mit verdünnter Salzsäure Colchiceïn.

Coniin. A. W. Hofmann[2]) hat aus dem Coniin und Piperidin (vgl. S. 414) entsprechende Kohlenwasserstoffe dargestellt, welche dadurch wichtig werden können, dass sie auf andere Weise gewonnen durch Ammoniakzufuhr in die genannten Basen zurückgeführt werden können:



$$\underset{\text{Piperylen}}{C_5H_8} + H_3N = \underset{\text{Piperidin}}{C_5H_{11}N} \text{ und } \underset{\text{Conylen}}{C_8H_{14}} + H_3N = \underset{\text{Coniin.}}{C_8H_{17}N}.$$

Zur Herstellung des Coniins wird nach J. Schorm[3]) der Schirlingsamen vorerst mit heissem Wasser benetzt und nach dem Aufquellen mit etwas kohlensaurem Natron behandelt. Man kann das letztere zwar gleich dem heissen Wasser zusetzen, aber es hat sich herausgestellt, dass es besser ist, den Samen zuerst für sich mit Wasser zu benetzen. Aetzende Alkalien sind auszuschliessen. Man verwendet 4 Kilogrm. kohlensaures Natron, in dem entsprechenden Wasserquantum gelöst, auf 100 Kilogrm. Samen. Der aufgequollene Same wird mit Schaufeln gleichförmig durchgearbeitet und in einen Apparat gefüllt, ähnlich demjenigen, welcher zur Gewinnung ätherischer Oele dient. Derselbe fasst etwa 400 Kilogrm. und wird mit direktem Dampf von etwa 3 Atmosphären gespeist. Die Destillation setzt man so lange nach einmaligem Umleeren fort, als das ablaufende Condensationswasser alkalisch reagirt. Das mit den Wasserdämpfen überdestillirende rohe Coniin scheidet sich zum Theil ölförmig ab, zum Theil bleibt es in dem condensirten Wasser gelöst. Das rohe Alkaloïd aus reifem Samen scheidet sich bei der Destillation zum grössten Theil ölartig aus, während bei Verwendung

1) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1881 p. 245 und 317.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 705.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1765.

unreifen, grünen Samens, trotz der grösseren Gesammtausbeute, weniger ölartig ausgeschieden wird und eine längere Destillation erforderlich ist. Die auf diese Art erhaltenen Destillate werden mit Salzsäure neutralisirt und zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft. Die erkaltete Lauge scheidet öfter, besonders in kalter Jahreszeit, Krystalle von Salmiak aus; sie wird mit zwei Volumtheilen starken Alkohols geschüttelt und vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt. Von dem nun erhaltenen salzsauren Coniin wird der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, eine berechnete Menge Natronlauge zugesetzt und das Coniin durch Aether ausgeschüttelt; die rückständige Natronlauge entwickelt, namentlich im Sommer, bei längerem Stehen Trimethylamin. Die ätherische Lösung des rohen Coniins scheidet beim starken Abkühlen zolllange Nadeln von Conhydrin aus, welches in Aether ziemlich schwer löslich ist; auch geht es mit den Aetherdämpfen beim Destilliren des Aethers über und kann in der Vorlage gesammelt werden. Eine zweite Fabrikationsmethode besteht darin, dass man die gemahlenen Samen im Vacuumextracteur mit essigsäurehaltigem Wasser extrahirt und im Vacuum zur Syrupconsistenz eindampft. Der erhaltene Syrup wird mit Magnesia behandelt und das Coniin mit Aether ausgeschüttelt. Dieses Verfahren giebt eine zwar geringe Ausbeute, aber ein entschieden reineres, zu Verbindungen tauglicheres Präparat. Das nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade in der Retorte gebliebene Coniin wird mit trockenem, kohlensauren Kali entwässert und aus dem Luftbade destillirt. Es ergeben sich dann drei Fractionen, die erste von 110 bis 168° macht ungefähr 10 Proc. des Rohconiins aus, die zweite Fraction, das reine Coniin, von 168 bis 169° 60 Proc., die dritte von 169 bis 180° 20 Proc. Der dunkle, dickflüssige Rückstand dient zur Gewinnung von Conhydrin. Das auf diese Art dargestellte Coniin ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist und ein spec. Gew. von 0,886 hat; es nimmt bis 25 Proc. Wasser auf, welches sich beim Erhitzen wieder abscheidet; es löst sich in 90 Theilen Wasser; dem Licht ausgesetzt, hält es sich ganz unverändert.

Cyclopin. Von H. Greenish[1]) wurde in dem von einer Cyclopia stammenden Capthee oder Buschthee kein Caffeïn gefunden. Durch Bleioxydhydrat konnte aus dem wässerigen Auszug eine in Alkohol lösliche, durch Aether daraus fällbare Substanz, Cyclopin, $C_{25}H_{28}O_{13} + H_2O$, gewonnen werden. Ebenfalls durch Bleioxydhydrat fällbar, aber in Alkohol unlöslich war Oxycyclopin, $C_{25}H_{30}O_{16}$. Das Cyclopin lässt sich durch Säuren in Zucker und Cyclopiaroth, das Oxycyclopin in Zucker und Oxycyclopiaroth spalten.

Hesperidin, $C_{22}H_{26}O_{12}$, ein in der Familie der Aurantiaceen weit verbreitetes Glykosid, wird, wie bereits E. Hoffmann gezeigt hat, am leichtesten aus den officinellen, getrockneten unreifen Pommeranzen gewonnen, welche davon 10 Proc. ihres Gewichtes enthalten. Nach

1) Pharm [illegible]t f. Russland 1881 p. 134.

F. Tiemann und W. Will[1]) werden die gröblich zerstossenen Pomeranzen so lange mit grossen Mengen von Wasser ausgelaugt, als in en wässerigen Auszügen durch Bleiacetat noch eine Fällung hervorerufen wird. Man erschöpft den Rückstand darauf mit einem Gemisch us gleichen Volumen Alkohol und Wasser, dem man mit 1 bis 2 Proc. ines Gewichtes an Natriumhydrat hinzugefügt hat. Die Extraction beendigt, wenn die verdünnte alkoholische Natronlauge sich nicht hr färbt. Man kann sie beschleunigen, indem man die stark aufquollene Masse wiederholt durch scharfes Abpressen von der aufgegten Lösung befreit. Aus den alkoholischen Auszügen wird durch rdünnte Mineralsäuren rohes Hesperidin gefällt. Die letzteren Ause liefern ein reineres, weniger gefärbtes Produkt als die ersteren. hufs weiterer Reinigung wird das rohe Hesperidin mit nicht zu kleinen ngen 90proc. Alkohols ausgekocht, wobei färbende Verunreinigungen en geringen Mengen von Hesperidin in Lösung gehen. Die so bendelte, nunmehr fast farblose Masse wird in stark verdünnter Alkalige, der man eine kleine Menge Alkohol hinzugesetzt hat, bei gewöhnher Temperatur gelöst und aus dieser Lösung durch Einleiten eines r langsamen Stromes von Kohlensäure wieder gefällt. Der gut auswaschene Niederschlag besteht aus reinem Hesperidin. Dasselbe bildet isse, geruch- und geschmacklose mikroskopische, feine Nadeln, ist löslich in Aether und nahezu unlöslich in Wasser, auch Alkohol nimmt von nur sehr geringe Mengen auf. Es schmilzt unter Zersetzung bei 51°. Von den Spaltungsprodukten des Hesperidins sind hervorzuheben s Hesperetin, $C_{16}H_{14}O_6$, die Hesperetinsäure, $C_{10}H_{10}O_4$, und das Vanille nlich riechende Hesperetol, $C_9H_{10}O_2$.

Lupinin. Aus den umfassenden Versuchen über das Alkaloid r Lupinensamen von G. Baumert[2]) folgt, dass die Zusammensetzung s Lupinins der Formel $C_{21}H_{40}N_2O_2$ entspricht und dass das Alkaloid ne zweisäurige Base ist. Dem neutralen schwefelsauren Salz kommt e Formel $C_{21}H_{40}N_2O_2.H_2SO_4$ zu.

Opiumalkaloïde. Nach E. Mylius[3]) giebt die Bestimmung es Morphiums mittels Jodsäure in der von Stein und von Neubauer ngegebenen Weise kein brauchbares Resultat. Er empfiehlt dagegen s folgende colorimetrische Verfahren: Man kocht 0,5 Grm. Opiumlver mit etwa 10 Kubikcentimeter Wasser in einem 50-Kubikcentim.-ölbchen, versetzt mit 3 Grm. Bleiessig, füllt zu 50 Kubikcentim. mit ltem Wasser auf, filtrirt, fällt mit 15 Tropfen Schwefelsäure und filtrirt bermals. Ferner löst man 0,1 Grm. Morphium und 3 Grm. verdünnte hwefelsäure in 100 Kubikcentim. Wasser. Man bringt nun in zwei nseitig zugeschmolzene, 16 Centim. lange, 1,5 Centim. weite und in 2 Kubikcentim. getheilte Röhren je 5 Tropfen einer Lösung von Jod-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 946.
2) Landwirthschaftl. Versuchsst. 27 p. 15.
3) Pharm. Centralhalle 1881 p. 87, 105, 115 und 409.

säure in gleichen Theilen Wasser, 5 Kubikcentim. Schwefelkohlen und endlich 10 Kubikcentim. der reinen Morphiumlösung in das Rohr und 10 Kubikcentim. des vorbereiteten Opiumauszuges in das dere. Da die Jodsäure durch den Schwefelkohlenstoff von der Morp lösung getrennt ist, so findet vorläufig eine Einwirkung nicht statt. setzt nun die Korke auf und schüttelt 2 bis 3 Minuten, setzt die Rö in ein Gestell und vergleicht nach 10 Minuten die Färbungen Schwefelkohlenstoffes mit einander. Erweisen sich nun in beiden Pr die Färbungen gleich stark, so enthält das Opium 10 Proc. Mor Sind sie dagegen verschieden stark, so setzt man zu dem Glase welchem sich der stärker gefärbte Schwefelkohlenstoff befindet, nach man sich überzeugt hat, dass es noch genau 15 Kubikcentim. Flüssi enthält, so viel Schwefelkohlenstoff, dass beide Ausschüttelungen g gefärbt sind. Indem man nun abermals den Stand der Flüssigkeit in Glase abliest, in welches der Schwefelkohlenstoff nachgetragen wo ist, erfährt man das Volumen des zugesetzten Schwefelkohlenstoffes. Procentgehalt des untersuchten Opiums berechnet man dann nach Verhältniss $5:(5+y)=10:x$, worin y das Volumen des zugese Schwefelkohlenstoffes und x den Procentgehalt des Opiums bede Der Verf. widerlegt ferner einige unrichtige Angaben über Op prüfungen von C. Schneider[1]).

E. Grimaux[2]) erhielt durch Behandlung von Morph $C_{17}H_{19}NO_3$, mit Jodmethyl Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$, und Homologe selben; Codeïn ist demnach der Methyläther des Morphiums.

1) Archiv der Pharm. 219 p. 87.
2) Compt. rend. 92 p. 1138.

IV. Gruppe.

Glasfabrikation, Thonindustrie, Cement, Mörtel und künstliche Steine.

A. *Glasfabrikation.*

Zur Herstellung von hochthonerdehaltigem Glas aus Trachyt und ähnlichen vulkanischen Gesteinen soll man nach Bleibtreu in Bonn (D. R. P. Nr. 16,096) das Gestein für sich oder lediglich mit Zusatz von nicht flüchtigen Fluss-, Entfärbungs- oder Färbungsmitteln, wie Kalk, Mangan- oder Eisenoxyd, schmelzen und erst kurz vor dem Fertigmachen des Glases die Flussmittel, alkalische Salze, in reinem oder mit Glas gefrittetem Zustande, sehr alkalireiches Glas, Wasserglas u. dergl. zusetzen. — E. Parry in London (Engl. P. 1880 Nr. 3554) will Sand, Soda und Kohle zusammen schmelzen, die Masse mit Wasser auslaugen und die Lösung mit Kalk fällen, um das erhaltene Calciumsilicat zur Gewinnung von Glas zu benutzen.

F. Steinmann [1]) mahnt alle Fabrikanten, welche in ungebrannten Thongefässen schmelzen müssen, daran, solche keinesfalls in ungeheizten Räumen überwintern zu lassen, selbst wenn die Glashäfen vorher völlig trocken waren, da diese durch Wasseranziehung und Gefrieren derselben mürbe werden.

Der Glasofen mit direkter Gasfeuerung (Fig. 69 u. 70 S. 460) von F. Rueben in Oberhausen (D. R. P. Nr. 14,599) besteht aus zwei sich gegenüberliegenden Generatoren *d*, welche unmittelbar über dem Kanal *a* angelegt sind. Zwischen diesen beiden Generatoren liegt der freie Raum *b*, welcher als Luftsammler dient und dazu benutzt wird, um die an den schräg liegenden Rosten beider Generatoren vorbeistreichende und dadurch erwärmte Luft aufzufangen und dieselbe dann in die hier angelegten Luftkanäle *c* eindringen zu lassen. Die sich in diesen Kanälen immermehr erwärmende Luft trifft dann mit den durch die

1) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 149.

säure in gleichen Theilen Wasser, 5 Kubikcentim. Schwefelkohlenstoff und endlich 10 Kubikcentim. der reinen Morphiumlösung in das eine Rohr und 10 Kubikcentim. des vorbereiteten Opiumauszuges in das andere. Da die Jodsäure durch den Schwefelkohlenstoff von der Morphinlösung getrennt ist, so findet vorläufig eine Einwirkung nicht statt. Man setzt nun die Korke auf und schüttelt 2 bis 3 Minuten, setzt die Röhren in ein Gestell und vergleicht nach 10 Minuten die Färbungen des Schwefelkohlenstoffes mit einander. Erweisen sich nun in beiden Proben die Färbungen gleich stark, so enthält das Opium 10 Proc. Morphin. Sind sie dagegen verschieden stark, so setzt man zu dem Glase, in welchem sich der stärker gefärbte Schwefelkohlenstoff befindet, nachdem man sich überzeugt hat, dass es noch genau 15 Kubikcentim. Flüssigkeit enthält, so viel Schwefelkohlenstoff, dass beide Ausschüttelungen gleich gefärbt sind. Indem man nun abermals den Stand der Flüssigkeit in dem Glase abliest, in welches der Schwefelkohlenstoff nachgetragen worden ist, erfährt man das Volumen des zugesetzten Schwefelkohlenstoffes. De Procentgehalt des untersuchten Opiums berechnet man dann nach de Verhältniss $5:(5+y)=10:x$, worin y das Volumen des zugesetzt Schwefelkohlenstoffes und x den Procentgehalt des Opiums bedeu Der Verf. widerlegt ferner einige unrichtige Angaben über Opi prüfungen von C. Schneider[1]).

E. Grimaux[2]) erhielt durch Behandlung von Morph $C_{17}H_{19}NO_3$, mit Jodmethyl Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$, und Homologe selben; Codeïn ist demnach der Methyläther des Morphiums.

1) Archiv der Pharm. 219 p. 87.
2) Compt. rend. 92 p. 1138.

Kanäle *f* aus dem Gassammler *e* und den Generatoren zuströmenden Gasen zusammen, die gemischten Gase steigen durch die Rohre *g* aufwärts bis unter die Kappe, wo die Ausströmung in den Schmelzraum stattfindet, in welchem sich sämmtliche Gase vereinigen und etwa 150 Millim. über der Sohle durch sechs Füchse *h* in den Schornstein

Fig. 69.



Fig. 70.



strömen. Das über die Hafenränder ablaufende Glas oder das bei Bruch eines solchen auslaufende Glas wird durch eine Oeffnung aus dem Vorsetzstein von dem Hafen abgelassen und herausgezogen. Die Regulirung der Luft findet statt in dem Luftsammler, zu dem man durch einen angelegten Kreuzkanal gelangt, dessen Eingang durch eine Thür verschlossen ist. Die Regulirung des Feuers geschieht durch Beschickung der Generatoren in grösseren oder kleineren Zwischenräumen und durch mehr oder weniger Luftzutritt zu den Rosten.

Bei dem Glasofen von Renard (*D. R. P. Nr. 13,608) tritt die Flamme gleichzeitig durch zwei gegenüberstehende Oeffnungen in die Ofenwände oben ein, und ziehen die Feuergase an der Sohle ab, ihre Wärme an einen Recuperator abgebend, mittels dessen die Verbrennungsluft erhitzt wird. Aus den Gaserzeugern *a* (Fig. 71 bis 73 S. 461 u. 462) führen Gasleitungen *b* das Gas den Brennern *c* zu, während Kanäle *d* die kalte Luft in den Regenerator *e* leiten, welche erhitzt aus diesem durch Kanäle *f* in den Brenner *c* strömt; die Feuergase entweichen bei *g* und ziehen durch die Rauchkanäle *h* in den Regenerator *e*, erhitzen die Luftzuführungskanäle um schliesslich bei *i* zu entweichen. Die Oeffnungen *h* sind bei den Schmelz- oder Werköfen entweder vor oder zwischen den Glashäfen angeordnet und bei Giesswannen am Umfange derselben oder in einem inmitten der Wanne absteigenden Kanal, um von da nach dem Regenerator ohne Umkehrung zu ziehen. Ist nur ein Generator vorhanden, so wird das Gas den Brennern *c* durch einen Zweigkanal b^1 zugeführt.

Bei dem Wannenofen von H. Quennec in Paris (*D. R. P. Nr. 14,617) wird die zur Verbrennung des Generators dienende Luft in den Seiten- und Deckwandungen der Generatoren und in den Wandungen der Wanne vorgewärmt.

W. Schön und H. Götz (D. R. P. Nr. 12,920, 12,922) wollen Glas in Metallwannen oder in senkrechten, doppelwandigen Schächten aus Metall niederschmelzen, deren Wände von Wasser oder Luft ge-

Fig. 71.

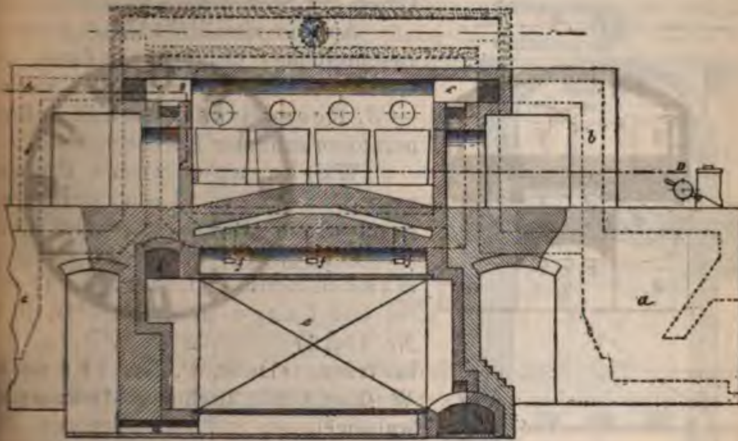
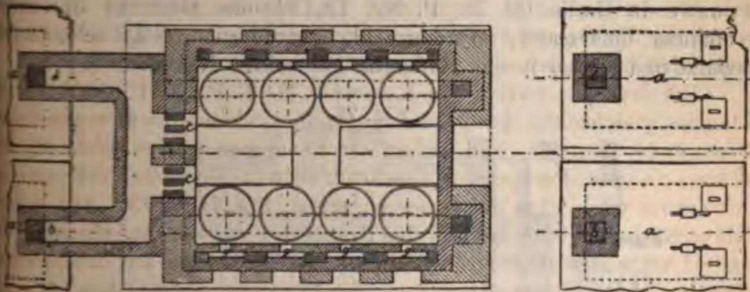


Fig. 72.

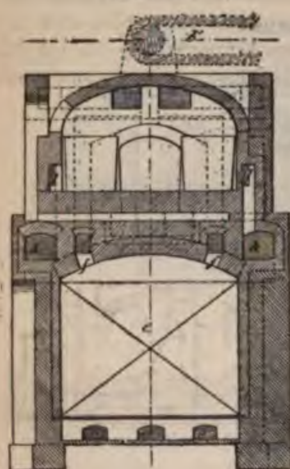


kühlt und welche wie Cupolöfen (vgl. Krigar) betrieben werden sollen. In ähnlicher Weise sollen Apparate zum Giessen und Schöpfen von Glas doppelwandig hergestellt und mit Wasser gekühlt werden (D. R. P. Nr. 12,929 und 16,481).

Der Glasschmelzofen von H. Krigar in Hannover (*D. R. P. Nr. 11,728) besteht aus einem Schacht *a* (Fig. 74 S. 462) in welchen von der Gicht *b* aus der zu schmelzende Glassatz mit den Brennstoffen eingefüllt l. Die erforderliche atmosphärische Luft wird durch das mit Drossel-pe versehene Windrohr *e*, den Windkasten *c* und die Düse *f* einge-en. Das geschmolzene Glas sammelt sich im Schmelzherd *g*, fliesst in den Hauptkanal *h* und zwei seitlich von letzterem gelegene Neben-

kanäle, denen es durch entsprechende Arbeitsöffnungen entnomm
Um das Glas flüssig zu erhalten, ist eine Nebenfeuerung *l* ang
deren Gase gleichmässig über das in den drei Kanälen befindli
hinwegstreichen und in den
samen Schornstein *m* zugleich
Gasen des Schachtofens abzieher

Fig. 73.

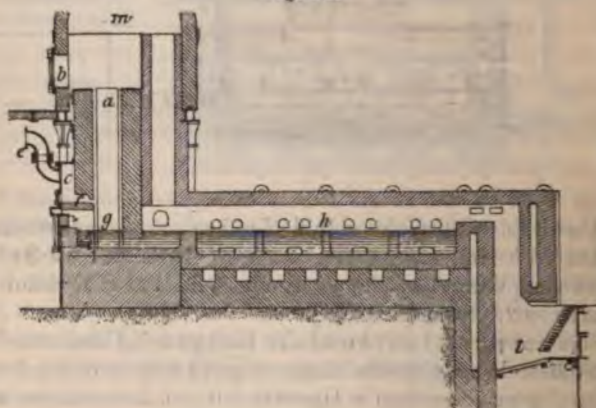


Auf die ziemlich unklar g
Beschreibung des Glasofe
Caton[1]) mag nur verwiesen
— J. Reese[2]) will Glas mit i
neratoren erhitzter Luft schmelz

Werkzeuge zum F
von Flaschenhälsen wur
gegeben von G. Leuffgen i
(*D. R. P. Nr. 13,609), — H. K
mann in Berlin (*D. R. P. Nr.
— und Lange in Berlin (*D
Nr. 15,157), — von W. West
in Witten (D. R. P. Nr. 11,5
Werkzeug zum Lochen geblasen
walzen[3]).

Zur Herstellung von geb
Cathedralglas wird nach
Grosse in Berlin (D. R. P. Nr. 13,134) das Glas an de
in feinem Quarzsand, Marmormehl, gepulvertem Glas ode
gewälzt und wieder in das Hafenglas getaucht. Nachdem dies

Fig. 74.



1) Glashütte 1881 Nr. 8 und 12.
2) Sprechsaal 1881 p. 273.
3) Vergl. Dingl. Journ. 240 p. *115 und 119.

rholt ist, wird das Glas zur Walze fertig geblasen, wobei man sich cylindrischen eisernen Form bedient, welche an ihren inneren lungen mit unregelmässigen Erhabenheiten bedeckt ist.

Der Glaskühlofen von M. Epstein in Sosnowice, R.-Polen R. P. Nr. 11,785) besteht aus drei mittels eiserner Schützen ge- ten Räumen, durch welche eine Schienenbahn führt, die sich um)fen herumzieht. Der mittlere Raum des Ofens *f* (Fig. 75 bis 77) durch Gas, Kohle oder Holz geheizt. Der bei *e* vorgewärmte

Fig. 75.

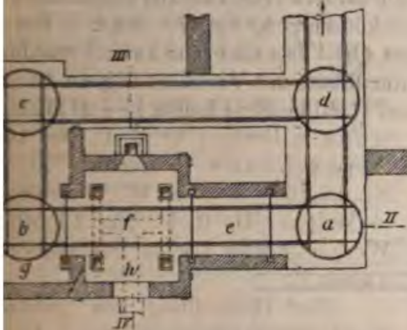


Fig. 76.

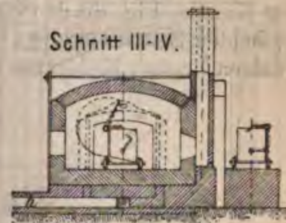
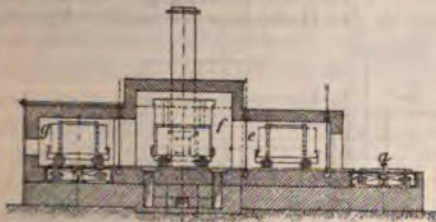


Fig. 77.



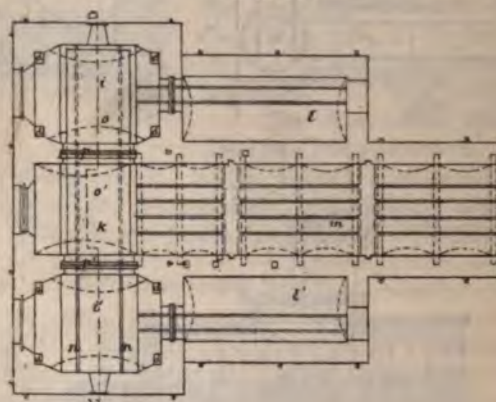
wagen wird in den Raum *f* gestossen, dort durch eine Oeffnung em abzukühlenden Glase gefüllt, der Deckel zugemacht und durch Haken, die sich auf die am unteren Theile des Deckels befind- n seitlichen Vorsprünge legen, geschlossen. Mittels einer eisernen nstange wird dann der Wagen aus dem Raum *f* nach *g* auf die scheibe *b* gezogen. Während des Einlegens in den ersten Wagen ein zweiter Wagen in den Raum *e* geschoben, welcher, wenn der gefüllt, bereits so weit vorgewärmt ist, dass er sofort nach *f* ge- n und gefüllt werden kann. Nachdem der erste Wagen etwa linuten in der bei der unmittelbaren Nähe des heissen Raumes erwärmten Kammer *g* zugebracht hat, wird er über die Dreh- e *b* auf das andere Geleis gebracht und hier um etwa eine Wagen-

länge vorgerückt. Der Wagen gelangt so allmählich über die I scheiben *c* und *d* in die Sortirstube, wird hier entleert und, ohne er das Geleis verlässt, durch die Drehscheiben *d* und *a* wieder in Vorwärmraum *e* zurückgeführt.

Um bei dem früher (Jahresb. 1879 S. *525) beschriebenen K ofen eine Berührung der Glaswaaren mit den Metallwänden der I wagen zu vermeiden werden nach F. Siemens in Dresden (D. I Nr. 13,142) Drahtnetze, Metallgewebe, gelochte Bleche u. dergl. gesetzt.

Von dem Streckofen für Tafelglasfabrikation E. F. W. Hirsch in Radeberg (*D. R. P. Nr. 14,436) zeigt Fig. 78 Grundriss in der Höhe der Strecköffnungen, Fig. 79 desgl. in der I der Kanäle, Fig. 80 den Schnitt *CD*. Es sind hier zwei Strecköfe zu beiden Seiten angelegt, hinter denen die Vorwärmeröhren ll^1 fü Walzen liegen; Kühlraum *k* und Kühlkanal *m* liegen in der Mitte.

Fig. 78.



dem durch den Kühlraum und durch beide Strecköfen gehenden Gelei sind zwei Steine oo^1 im Betrieb, von denen einer sich immer in e der Strecköfen *i* oder i^1, der andere dagegen sich stets im Kühlra aufhält. Der Kühlraum kann mit beiden Strecköfen in Verbindun setzt oder von beiden durch Schieber pp^1 in gewöhnlicher Weise a sperrt werden. Gleiche Einrichtung bezüglich der Schieber ex zwischen den Vorwärmeröhren ll^1 und den Strecköfen ii^1. Das Stre in den letzteren erfolgt durch die Oeffnungen an den Kopfender Oefen, in welchen abwechselnd ein und derselbe Arbeiter das Stre vornimmt, so dass, wenn in *i* das Strecken vor sich gegangen ist un beiden Steine zusammen in den Kühlraum *k* und den Strecko geschoben worden sind, die Tafel aus dem Kühlraum *k* in den I kanal *m* transportirt werden und das Strecken im Ofen i^1 erfolgen I

len die Strecköfen durch Gas aus Steinkohle, Braunkohle oder Torf ert, so entsteht zuweilen das Anlaufen des Glases, welches sich einen blauen Hauch auf dem Glase äussert, und durch welches Tafelglas unscheinbar wird, da dieses Anlaufen sich nicht wieder rnen lässt. Diese Erscheinung tritt bei Gasfeuerung, bei welcher Erzeugung des Gases Iolz erfolgt, nicht auf. Zuführung des Gases der zu dessen Verung nöthigen Luft geht nun durch die aus Horizontalschnitt (Fig. ersichtlichen Kanäle *a* *b*. Die Gaskanäle *a* len an den mit *d* beneten vier Ecken der köfen aus; an denselben ündungsstellen endigen it *b* bezeichneten Luftrungskanäle, so dass Luft und Gas gleicheintreten und veren. Die Gaskanäle *a* ausserhalb des Ofens einer Klappe, durch ie die Gaszuströmung irt werden kann, ver. Die Luftzuströmung Kanäle *b* kann dabei *f* zeitweilig theiloder vollständig ablt werden.

Fig. 79.

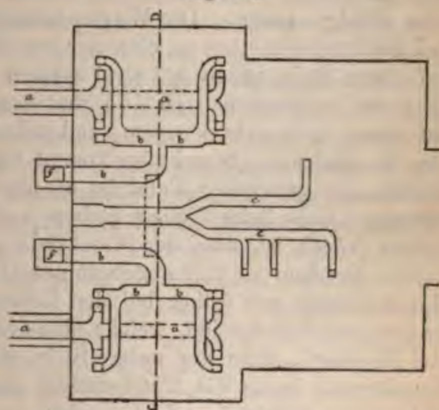
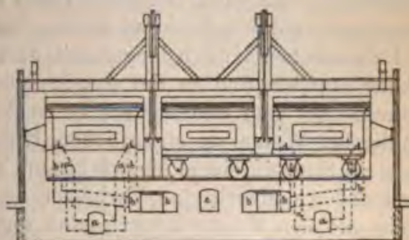


Fig. 80.



Die Neuerungen in dem hren beim Strecken bestehen nun darin, dass nach Einbringen Walze in den Streckofen der Luftzutritt durch die Kanäle *b* so oder ganz abgestellt wird, dass die Oxydation der Flamme aufund letztere nur noch als todte Flamme brennt. Die Abng der Luft geschieht am einfachsten durch Ueberdecken der infallöffnungen *f*. Durch diese Regulirung wird bei Verwenvon Steinkohlen-, Braunkohlen- oder Torfgas im Streckofen das ufen des Glases vollständig vermieden. Nach dem Ausbringen des ckten Glases aus dem Streckofen in den Kühlraum wird zur Erng des Streckofens für weiteres Streckverfahren der Gas- und der trom in vorheriger Stärke wieder zugelassen und nur nach Einen einer Walze die Abstellung der beiden Zuströmungen in der

angegebenen Weise wiederum bewirkt. Ein Anlaufen der Tafeln soll bei diesem Verfahren vollständig ausgeschlossen sein.

Zum Strecken von Tafelglas ist nach G. Hebel[1]) zur Zeit die Wagenstreckung mit Kühlkanal nach Bievez, sowohl bei direkter wie bei Gasfeuerung, am verbreitetsten. Radstrecköfen sind nur noch selten im Gebrauch, hauptsächlich aus dem Grunde, weil sie sich mit dem Kühlkanal nicht vereinigen lassen, sondern den veralteten Lehnofen nöthig machen. Die Wagenstreckung ist nach Anzahl der Steine und Stellung derselben zu einander verschieden. Viele Hütten strecken auf einem Stein, andere auf zwei Steinen, wieder andere benutzen drei. Ebstein's Streckofen (S. 463) hat sogar 12 Steine. Das Strecken auf einem Stein geht langsam; selbst bei Benutzung von einem Lager für die Walze im Streckofen kommt man nicht über 12 Walzen die Stunde, die gestreckte Tafel ist oft nicht kalt genug und verbiegt und schrammt sich beim Ueberschieben auf den Kühlstein; der grösste Fehler jedoch ist, dass der Streckstein zu heiss bleibt und selbst bei kaltem Strecken es viel angebranntes Glas giebt. Man benutzte aus diesem Grunde wie früher bei den Lehnöfen und Kanalöfen mit Kühlwagen zwei Strecksteine, welche übereinander gingen, doch mit ebenso viel Nachtheil, denn der untere Stein stand zum Kühlstein zu niedrig, der obere zu hoch; die Tafel musste auf eine lange Gabel genommen und auf den Kühlstein gelegt werden, wodurch wieder mancher Streckfehler und viel Bruch entstand. Ebenso unbequem war der Stand der Steine im Vorderofen, der obere stand zu heiss, der untere zu kalt, man musste stets mit dem Feuer wechseln. Inzwischen hatte man in belgischen und rheinischen Hütten längst mit drei Steinen gestreckt, die in einer Ebene standen und in der Art in einem Rangirofen wechselten, dass, während auf dem ersten Stein gestreckt wurde, der zweite mit der abkühlenden Walze im eigentlichen Kühlraum stand und der dritte abgeleerte Stein in einem Vorwärmraum wieder angewärmt wurde. Dieses System hat dadurch eine Verbesserung erfahren, dass man den dritten Stein und den Vorwärmraum ganz fortgelassen hat und jetzt nur mit zwei Steinen streckt, welche auf einem Geleise laufend im Rangirofen gewechselt werden.

M. Müller[2]) bespricht das Blasen des Eisens im Glase. Es ist eine allen Glasmachern und Schmelzern bekannte Erscheinung, dass ein zufällig oder absichtlich in den Hafen gelangendes Stückchen Eisen unter Umständen die Ursache einer sehr störenden Erscheinung werden kann. Der Glasmacher sagt: das Eisen „bläst", weil von demselben kleine Gasblasen ausgehen, welche langsam in dem Glase aufsteigend es häufig sehr erschweren, mittels der Pfeife der Oberfläche vollkommen lauteres Glas zu entnehmen. Die Gasentwicklung erfolgt verhältnissmässig langsam, sie ist aber gleichmässig und meist so

1) Sprechsaal 1881 p. 215.
2) Glashütte 1881 p. 125.

anhaltend, dass es oft mehrerer Schmelzen bedarf, um sie gänzlich zu Ende zu führen. Müller findet nun, dass der Kohlenstoffgehalt des Eisens die Ursache des Blasenwerfens ist; damit steht auch die Thatsache im Einklange, dass Gusseisen stärker bläst als Schmiedeisen, weil ersteres weit reicher an Kohlenstoff ist als letzteres. Es ist bekannt, dass manche Sorten Schmiedeisen, mit welchen die Pfeifen der Grünglasbläser vorne verstärkt werden (Nabel), oft lange die unangenehme Eigenschaft bewahren, bei jedesmaligem „Anfangen“ Gasblasen zu entwickeln, welche von dem Glase eingeschlossen werden (Pfeifenblasen). Mit solchen Pfeifen sind aus vollkommen blankem Glase nur unreine Flaschen herzustellen, welche besonders am Halse grosse Blasen aufweisen. Die Ursache dieses Uebelstandes ist wieder ein zu grosser Kohlenstoffgehalt des verwendeten Schmiedeisens. Bezügliche Versuche machen es wahrscheinlich, dass das die Blasen bildende Kohlenoxyd das Reactionsprodukt des Kohlenstoffs auf das im Glase gelöste schwefelsaure Natron ist. Letzteres wird unter Abgabe von Sauerstoff zum grossen Theile zu Schwefelnatrium reducirt, denn nicht selten findet man die Eisenstücke umkleidet von einer Schicht braunen bez. gelben Schwefelnatriumglases. — Es giebt ferner eine grosse Anzahl Hütten, welche Glaubersalzglas ohne jeden Kohlezusatz erschmelzen. Die Reduction des schwefelsauren Natrons erfolgt hier von der Oberfläche des Hafens aus durch das stark reducirende Feuer. Natürlich hat man in diesem Falle sehr mit Galle zu kämpfen und die Häfen zeigen stets die bekannten scharfen Galleeinschnitte, auch wird bei diesem Verfahren die Schmelzdauer um mindestens 2 bis 3 Stunden unnöthig verlängert und der Ofen wie Häfen müssen unter diesen Einflüssen nothgedrungen sehr leiden. Meist sind es Hütten mit Boëtius'-Oefen, welche Glaubersalzglas ohne Kohlezusatz schmelzen, und in der That kann bei der hier beliebten, keineswegs aber durchaus nöthigen, schwalkenden Feuerführung dieser Oefen ein zu hoher Kohlezusatz sehr verderblich werden. Gesetzt man wollte hier einen Satz mit Kohle niederschmelzen, der im Siemens-Ofen tadelloses, gut verarbeitbares Glas liefert, es würde ein schnell schmelzendes, in der Lauterhitze vollkommen blankes Glas ergeben, welches aber alsbald durch die ganze Masse blasig und schaumig wird, wenn die Arbeitslöcher aufgestellt, das Feuern gemässigt, der Ofen, wie man sagt „abgeht“. Das Glas, welches in der Lauterhitze vollkommen ruhig und blank stand, geräth in Bewegung, der Inhalt des Hafens beginnt überzusteigen und grössere und kleinere Blasen zerplatzen in grosser Menge unter Feuererscheinung an der Oberfläche. Zollhohe gelbe Flammen schlagen aus dem Glase empor und beweisen wieder, dass die Gasentwicklung durch ein brennbares Gas hervorgerufen wird. Das Gas ist auch hier [illegible] oder doch zum grössten Theile Kohlenoxyd. Das Glas besitzt [illegible] bei Weissglut ein Lösungsvermögen für Kohlenoxyd, welches letztere bei fallendem Hitzegrad ganz oder theilweise wieder abgegeben wird.

M. Gröger[1]) untersuchte ein aus der Fabrik der Oesterreichischen Glashüttengesellschaft zu Aussig stammendes entglastes Flaschenglas, welches daselbst in Wannenöfen dargestellt ward. Dasselbe bestand aus krystallinischen, radialfaserigen, kugeligen Massen, die einen Durchmesser bis 5 Centim. besassen, eine matt grünlichweisse Färbung zeigten und in die vollkommen durchsichtige, tief grün gefärbte Grundmasse eingebettet waren. Behufs der Untersuchung wurde eine solche Krystalldruse mit der umgebenden Glasmasse zuerst in kleine Stückchen zerschlagen, sodann wurden diejenigen Stücke der nur schwach durchscheinenden entglasten Masse, welche vollkommen frei von anhaftender Grundmasse waren, ausgesucht und zur Analyse verwendet; ebenso wurden von der Grundmasse die zwar an die entglasten Theile unmittelbar angrenzenden, aber gänzlich durchsichtigen Partien zur Untersuchung benutzt. Beide Proben wurden in einer Achatschale auf das feinste zerrieben und jede für sich durch sorgfältiges Verreiben möglichst homogen gemacht. Die so erhaltenen, von einem einzigen Stücke der zu untersuchenden Masse stammenden Pulver werden zu allen unten bezeichneten Versuchen genommen. Die Analyse ergab folgende Procentzahlen für:

	das Entglaste	die Grundmasse	Differenz
SiO_2	63,79	64,39	— 0,60
Al_2O_3	7,73	7,42	+ 0,31
FeO	1,39	1,39	+ 0,00
MnO	2,49	2,47	+ 0,02
CaO	13,38	12,81	+ 0,57
MgO	0,61	0,73	— 0,12
Na_2O	9,76	9,78	— 0,02
K_2O	1,52	1,45	+ 0,07
	100,67	100,44	

Der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung ist also ein sehr geringer, so dass dadurch die Angaben von Pelouze, wonach die entglasten Gläser mit den Glasmassen, aus welchen sie entstanden sind, gleiche Zusammensetzung haben, bestätigt werden. Zugleich wird dadurch die Behauptung von Benrath, nach welcher das entglaste Glas stets, wenn auch nur ganz unbedeutend, mehr Kieselsäure enthalte als die Grundmasse, widerlegt, wie dies bereits durch die Analysen von Terreil[2]) (vgl. Jahresb. 1875 S. 686) und Wieser (Jahresb. 1872 S. 400) geschehen ist. Das Glas wurde nun mit concentrirter Salzsäure unter häufigem Umrühren in der Kälte 12 Stunden digerirt, sodann das Ganze eingedampft und längere Zeit bei 110° getrocknet, um die Kieselsäure abzuscheiden. Die vorher mit concentrirter Salzsäure befeuchtete Masse wurde mit Wasser aufgenommen und abfiltrirt, der Rückstand gewaschen und in einer geräumigen Platinschale zweimal mit einer überschüssigen Menge einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat ausgekocht, um die abgeschiedene Kieselsäure in Lösung zu bringen. Der

1) Dingl. Journ. 242 p. 297.
2) Dingl. Journ. 148 p. 58.

ungelöst gebliebene Rückstand, nach dem Waschen und Trocknen gewogen, betrug 77 Proc. der angewendeten Menge entglasten Glases. Die als Natriumsilicat in Lösung gegangene Kieselsäure wurde auf gewöhnliche Weise abgeschieden und gewogen. Das Filtrat von der mit Salzsäure theilweise zersetzten entglasten Masse benutzte Verf. zur Bestimmung der in Lösung gegangenen Metalloxyde. Es ergaben sich, indem alle gefundenen Werthe auf die angewendete Menge ursprünglicher Substanz bezogen wurden, folgende Zahlen:

	Ungelöstes	Gelöstes	im Ganzen
SiO_2	51,70	11,90	63,60
Al_2O_3 . . .	7,29	0,25	7,54
FeO . . .	1,45	0,26	1,71
MnO . . .	2,01	0,06	2,07
CaO	4,50	8,84	13,34
MgO . . .	0,56	0,30	0,86
Na_2O . . .	8,70	0,81	9,51
K_2O	0,99	0,08	1,07
	77,20	22,50	99,70

also dasselbe Resultate wie oben. Die procentische Zusammensetzung des ungelöst gebliebenen Theiles ergiebt sich durch Multiplication der gefundenen Zahlenwerthe mit (100 : 77,2 =) 1,2953, ebenso die des gelösten Theiles durch Multiplication mit (100 : 22,5 =) 4,4444 zu:

	Ungelöst	Gelöst
SiO_2	66,97	52,89
Al_2O_3	9,44	1,12
FeO	1,88	1,16
MnO	2,60	0,27
CaO	5,83	39,30
MgO	0,73	1,33
Na_2O	11,27	3,57
K_2O	1,28	0,36
	100,00	100,00

Das Aequivalentverhältniss der Basen zur Kieselsäure in vorliegendem entglasten Glase ist 1 : 1,697, in dem bei der Behandlung mit Salzsäure unaufgeschlossenen Theile 1 : 2,011 und in dem aufgeschlossenen Theile 1 : 1,053. Der aufgeschlossene Theil ist also ein Monosilicat. Ein Blick auf die oben angeführte procentische Zusammensetzung des Aufgeschlossenen zeigt ferner, dass bei der Behandlung mit Salzsäure grosse Mengen von Kalk, hingegen die übrigen Metalloxyde in ganz untergeordnetem Maasse in Lösung gegangen sind, so dass man zu sagen berechtigt ist: die Salzsäure habe hauptsächlich nur Calciummonosilicat $CaSiO_3$ (oder CaO,SiO_2) gelöst (bez. aufgeschlossen). Das krystallisirte Individuum im entglasten Glase bestünde sonach aus Calciummonosilicat, welches in eine amorphe Glasmasse eingebettet ist. Dass ausser Kalk auch noch andere Metalloxyde in Lösung gegangen, erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass in sehr fein gepulvertem Zustande alle Gläser von Säuren etwas angegriffen werden; dass ferner das Verhältniss der Basen zur Kieselsäure ein wenig kleiner gefunden wurde als 1 : 1, näm-

stein, Caput mortuum oder dergl. gemischt und als Brei auf eine Glastafel aufgetragen, schmilzt in der Temperatur der Muffel, sickert aus den oberen Partien der aufgetragenen Schicht zum Theil nach unten und breitet sich nach Möglichkeit gleichmässig auf die Glasoberfläche aus, mit der es reichlich und innig in Berührung tritt. Hier kommt also auch der Silbergehalt der mit dem Glase nicht direkt in Verbindung stehenden Schichten, wenigstens theilweise zur Geltung. Man überziehe z. B. in gleicher Stärke mit dem Gemisch die Hälfte einer Glastafel oben, die andere Hälfte unten und lege sie horizontal in die Muffel ein. Nach dem Erkalten der Muffel wird man die beiden Hälften deutlich ungleich gefärbt finden und zwar wird die Seite, wo das Chlorsilber-Thonbreigemisch oben lag, intensiver gefärbt erscheinen, als die, wo das Gemisch sich unten befand. Damit im Einklange steht auch die allen Glasmalern wohlbekannte Thatsache, dass mit dem Chlorsilbergemisch überzogene Glastafeln längere Zeit dem Lichte, besonders dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, in der Muffel nur noch eine schwache Gelbfärbung annehmen. Das Licht wirkt reducirend auf das Chlorsilber ein und verwandelt es theilweise in metallisches Silber, welches nicht unter Einflusse der Hitze, wie das leicht schmelzende Chlorsilber von oben nach unten der Glasoberfläche zugeführt wird. Die Hauptsache des Gelingens einer guten, besonders gleichmässigen Lasur ist das Chlorsilber mit dem Verdünnungsmittel (Thon oder dergl.) auf das Innigste zu verreiben, denn nur in diesem Falle werden scharf begrenzte Flecken ganz, und bei sorgfältigem Verreiben auch auffallende Streifen vermieden. Nun ist das Chlorsilber aber ein Körper, welchem das Bestreben sich zusammenzuballen im hohen Grade eigen ist, so dass ein gleichmässiges Verreiben mit dem Thon u. dgl. kaum zu überwindende Schwierigkeiten darbietet. Anstatt das Chlorsilber aus einer Höllensteinlösung zu fällen und nachher mit dem Verdünnungsmittel zu verreiben, wie dieses allgemein üblich ist, bietet es entschieden grössere Vortheile, die Fällung des Chlorsilbers direkt in einem aus Höllensteinlösung und Caput mortuum oder Thon bereiteten Brei durch Salzsäure vorzunehmen. Man erreicht hier durch leichte Mühe eine so gleichmässige Vertheilung des Chlorsilbers, wie sie auf anderem Wege gar nicht zu bewerkstelligen ist.

Nach J. B. Miller[1]) kommen in den Sandblasanstalten seit einiger Zeit lasirte Tafelgläser zur Verwendung. Weisse, blanke oder auch leicht in der Masse gefärbte Gläser werden mit einer transparenten, mehr oder minder starken Farbenschicht überzogen, welche sich in der Rothglut mit denselben zu einem homogenen Ueberzuge verbinden. Nur zwei aufgetragene Farben, ein Goldgelb aus Silber und ein Roth aus Kupfer, versteht die Glastechnik transparent herzustellen, welche eigentlich unter die sogenannten Ueberfanggläser gehören, da hier die Farbendecke nicht auf dem Glase aufliegt, sondern sich eng mit demselben verbindet, d. h. seine Oberfläche gelb oder roth färbt. Anders die eigent-

1) Dingl. Journ. 242 p. 57.

hen Lasurfarben, welche höchstens durchscheinend dargestellt rden können. Die färbenden Metalloxyde werden durch leichtflüssige asmasse mit der Oberfläche des Glases verbunden. Zu Firmenildern und Fensterdecorationen sollen sie einen möglichst bedeckenn und gleichmässigen Ueberzug haben, welcher innig mit dem Glase rbunden ist, ohne dass es seine ebene Fläche im Brennen einbüsst. e Gläser zu Grisaille und Mosaikfenstern sollen dagegen scharf geannt sein, wodurch grössere Beständigkeit und jener effektvolle Lüster reicht wird, den wir an den alten Glasfenstern bewundern. Zur Wandafonddecoration, zu Füllungen in Möbeln u. dgl. muss die Lagerseite r Tafelgläser, welche nach aussen kommt, eine ebene, glatte Fläche iben. Diese Farben sind opak.

Nach Miller's Vorschlag wird nun die Farbe nicht mehr, wie sher, mit dem Pinsel aufgetragen, sondern gleichmässig aufgestäubt. ı diesem Zweck werden die Tafeln mit einem Anstrich aus 3 Th. erpentinöl, 1 Th. Firniss und etwas Glycerin versehen, in einen Kasten schoben und nun die Staubfarben mittels Gebläse eingeblasen. Die arbe wird durch den Luftstrom im Kasten wolkenartig aufgewirbelt nd setzt sich langsam und gleichmässig auf die Glastafeln nieder; sie ilgt dem Gesetze der Schwere, so dass sich die feinste Staubfarbe zuetzt auflegt, wodurch eine ganz feine homogene Schicht erzielt wird. Wenn die Farbe sich vollständig gesetzt hat, kommen die lasirten Glastafeln in einen Trockenkanal oder in eine Trockenmuffel, worin das Oel sich zum Theil verflüchtigt und der Ueberzug fest wird. Sie können nun in einem reinen, trockenen Raum aufbewahrt werden, bis sie in dem Brennofen gar gebrannt werden.

Zur Verzierung von Glasscheiben als Ersatz für Glasmalerei werden nach F. Dandois in Vincennes (D. R. P. Nr. 13,738) auf denselben an einer Seite oder an beiden Seiten durchbrochene Metallbleche befestigt, oder es werden derartige Bleche zwischen zwei Glasplatten gelegt. Die Metallbleche werden aneinander oder an den Rahmen geschraubt, wobei man gleichzeitig den Rahmen, bezw. das Fenstergerüst einfassen kann. — M. Heyne[1]) bespricht die Geschichte der deutschen Glasmalerei.

Zur Glasversilberung auf kaltem Wege empfiehlt H. E. Benrath[2]) folgendes Verfahren. Man löst in 10 Liter Wasser 600 Grm. salpetersaures Silber und 1200 Grm. salpetersaures Ammonium, ferner in 10 Liter Wasser 1,3 Kilogrm. reines Aetznatron; schliesslich werden 150 Grm. Hutzucker und 15 Grm. Weinsäure in etwa 0,5 Liter Wasser gelöst, die Lösung wenigstens $1/2$ Stunde in ruhigem Sieden erhalten, wobei das verdampfende Wasser ersetzt wird, ehe eine Bräunung in der Flüssigkeit auftritt und dann, nach Abkühlung, auf 4200 Kubikctm. verdünnt. Man mischt nun je 1 Liter der beiden ersten Flüssig-

1) Sprechsaal 1881 p. 337 und 565.
2) Sprechsaal 1881 p. 130 und 154.

keiten mit 8 Liter Wasser, lässt ruhig absetzen und giesst vom Bodensatze ab.

Bei der Versilberung wird die Reduction und Abscheidung des Metalls durch den invertirten Zucker bewirkt, direkt auffallenden Sonnenlichts bedarf es hier nicht, im Dunkeln geht der Process aber auch nur mangelhaft und langsam vor sich, der Tisch, auf dem die Arbeit ausgeführt werden soll, ist daher in einem hellen Zimmer, das auf mittlerer Temperatur erhalten wird, aufzustellen. Auf diesem Tische werden dann die zu versilbernden Gläser, hier zunächst ebene Scheiben, nachdem sie vorher auf's Sorgfältigste gereinigt worden, wenn sie klein sind, in Reihen auf hoher Kante fest aufgestellte und wagerecht abgerichtete lange Glasstreifen, wenn grösser, einzeln auf kleine Holzkeile niedergelegt und möglichst horizontal, mit Hilfe der Wasserwage, gerichtet; hierbei aber jede Berührung der zu versilbernden Fläche mit der nackten Hand vermieden. In ein mit bequemem Ausgusse versehenes Porzellan- oder Glasgefäss misst man nun für jeden Quadratcentim. zu deckender Glasfläche 1,5 Kubikcentim. der erwähnten Versilberungsflüssigkeit, versetzt diese, je nach der Helligkeit und der Temperatur des Arbeitszimmers, mit 7 bis 10 Proc. ihres Maasses an als Reductionsmittel für das gelöste Silber wirkender obiger Zuckerlösung, mengt rasch und innig, durch Umrühren oder durch Schwenken des Gefässes, und giesst das Gemisch unverzüglich auf das fertig gelegte Glas in gleichmässigem Strahle aus, dafür sorgend, dass die Ausbreitung der Flüssigkeit über die Glasfläche ohne Stockungen vor sich gehe. Unmittelbar beginnt beim Zusammenkommen der Silber- mit der Zuckerlösung die chemische Einwirkung der letzteren auf erstere, und geht, während die Farbe der Flüssigkeit durch rosa, violette und schwarze Töne wieder in's Farblose übergeht, rasch vor sich, so dass nach etwa 7 Minuten der ganze Reductionsprocess abgeschlossen ist. In dieser Zeit scheidet sich dann spiegelndes Metall in zusammenhängender Haut auf dem Glase und an der Oberfläche des Aufgusses, körniges, staubförmiges, welches der Versilberung nicht weiter zu Gute kommt, innerhalb der Flüssigkeit selbst ab. Unterstützt wird der hier vor sich gehende Process, wenn man während desselben reine Luft auf die Oberfläche der Flüssigkeitsschicht aufbläst, und hierdurch Bewegung in die Masse bringt, gleichzeitig wirkt dann solche Bewegung auch in der Beziehung günstig, dass durch sie niedergefallene Körnchen ausgeschiedenen Silberstaubes aus ihrer Lage verrückt werden, und es daher nicht dazu kommt, dass sie, das Glas stellweise deckend, die Versilberung lokal stören, und hierdurch das Auftreten von Löchern in der spiegelnden Silberhaut bewirken. Der Schluss des chemischen Vorganges ist daran kenntlich, dass die aufgegossene Lösung wieder klar und farblos geworden ist; auf ihrer Oberfläche schwimmen dann Fetzen der hier abgeschiedenen, weissen und glänzenden Silberhaut, während die dem Glase anhaftende dünne Metallschicht von auf ihr ruhender staubförmig körniger, hell sandfarbener metallischer Ausscheidung bedeckt erscheint. Mit einem weichen, halb-

sen Schwamme wird jetzt, zunächst durch Abtupfen, die grösste Menge Flüssigkeit entfernt, dann, durch mehrmaliges Ueberstreichen der silberten Fläche, der Rest des über diese ausgebreiteten losen Staubes eitigt, und erscheint diese nun, auch auf ihrer vom Glase abgewandten e, metallisch glänzend, oder höchstens wie von einem ganz dünnen iche weissen Staubes getrübt. Diese erste Versilberung ist noch dünn, so dass sie das Licht noch mit blauem Scheine durchfallen t, auch zeigt sich hier und da wohl noch ein kleines Loch in ihr oder beim Reinigen durchgestrichene Stelle. Um nun den Silberüberzug verstärken, wird, nachdem der Rest des ersten Begusses durch Aufsen von Wasser und wiederholtes Abtupfen desselben mit dem wamme oder Abpinseln entfernt, der Versilberungsprocess, in eben hriebener Weise, doch mit dem Unterschiede, dass nur halb so viel ssigkeit, als beim ersten Male zur Verwendung kommt, nochmals derholt. Wie bei dem ersten Reinigen der Gläser, so ist auch wähd der ganzen Arbeit der Glasversilberung die peinlichste Sauberkeit rlässliches Erforderniss, und sind Unterlassungssünden in dieser Beung meist das, worauf der so häufige Misserfolg zurückgeführt werden s. Die sich auf dem Glase ablagernde Silberschicht ist eine sehr ne, es bedarf daher nur schwacher chemischer Einwirkungen auf sie, sie anzugreifen oder zu zerstören, im kaustischen Natron der Verberungsflüssigkeit selbst aber haben wir ein Mittel, das, wenn selbst r kleine Mengen desselben auf der Versilberung zurückbleiben, bei ichzeitiger Einwirkung atmosphärischer Luft und Feuchtigkeit, gar rend auf das dünne Häutchen, und das Anhaften desselben am Glase hebend, einwirken kann; sorgt man also nicht dafür, dass durch hliches Spülen die letzten Spuren Natron, sowie von diesem durchenen Silberstaubes entfernt werden, so treten nach einiger Zeit leicht ächst kleine, rundliche Flecken, von mattem Aeusseren auf, die, sich ter braun färbend, und je älter sie werden, um so mehr ausbreitend, wesentlichsten Uebelstand bilden, mit dem die kalte Glasversilberung knüpft ist. Besondere Sorgfalt ist dann namentlich auch der Reinig der Schnittkanten der versilberten Gläser zuzuwenden und darauf achten, dass das nach dem Abspülen ablaufende Wasser mit diesen ten nicht unnützerweise länger als unvermeidlich in Berührung bleibe. d die versilberten Spiegel trocken geworden, so muss ihr Belag durch Deckung gegen mechanische, wie chemische Einwirkungen geschützt den, und sind zu solchem Zwecke die verschiedenartigsten Ueberzüge, gar eine starke galvanische Verkupferung empfohlen worden. Unterst es nun auch keinem Zweifel, dass, je dichter und dicker die die nur r dünne Silberhaut schützende Schicht ist, um so haltbarer sich auch Belag, unter sonst gleichen Umständen, erweisen wird, so begnügt sich praktisch doch fast durchgängig mit einem ein- oder zwei- Anstriche der versilberten Glasseite mit einer gewöhnlichen rnissfarbe, welcher ein Siccativzusatz beigegeben zu werden Die gut durchgeriebene Farbe wird, wenn sie zur Verwendung

kommen soll, mit Terpentinöl verdünnt, in starker Lage aufgetragen, und mit einem breiten und weichen Pinsel vorsichtig verstrichen; das gestrichene Glas horizontal zum Trocknen in einem erwärmten Raume abgelegt, und kann letzteres, ist die Farbe gut bereitet gewesen, wo dann der ausgetrocknete Anstrich matt erscheint, aber nicht abfärbt, nach wenigen Tagen bereits verpackt werden. Leichter, als die ebenen Scheiben, lassen sich Hohlgläser versilbern, und kann bei diesen ein gewöhnlichen Anforderungen entsprechender Ueberzug, von genügender Stärke, auch bereits durch einmalige Behandlung gewonnen werden. Soll nun z. B. eine Gartenkugel, oder ein doppelwandiger Becher inwendig mit Silber überzogen werden, so füllt man in die Höhlung eine Portion des Gemisches der Versilberungs- und Reductionsflüssigkeit, welche genügt, die ganze innere Wandung reichlich zu benetzen, schwenkt unverzüglich um, damit alle Theile der Wand rasch überflossen werden, und erhält dann das Gefäss, durch Schütteln und Rollen während der ganzen Dauer des Reductionsprocesses in Bewegung, so dass die Flüssigkeit, über stets wieder neue Punkte hinfliessend, die Wandungen des Hohlraumes gleichmässig nass erhält. Bald wird das Spiegeln bemerkbar, die reflektirten Bilder werden immer deutlicher und heller, der Ueberzug des Glases stärker und weisser. Ist dann der Reductionsprocess abgeschlossen, so lässt man die zersetzte Silberlösung ausfliessen, spült mehrmals mit reinem Wasser sorgfältig nach, lässt in einem warmen Raume trocknen, und verschliesst endlich die Oeffnung, durch welche die Flüssigkeiten ein- und ausgegossen worden, sorgfältig. Zur Wiedergewinnung des Silbers aus den ablaufenden Flüssigkeiten werden diese mit Schwefelsäure neutralisirt, und mit Kochsalz ausgefällt.

J. B. Miller[1]) giebt Beiträge zum Sandblasverfahren, J. Fahdt in Dresden (D. R. P. Nr. 14,181 und 15,903) beschreibt Apparate zum Schneiden von Glas und zum Poliren der Schnittflächen. — Um beim Schleifen des Glases das sogenannte Pfeifen zu verhüten, wodurch viel Glas zerbricht, soll man den schwingenden Theil des Schleifobjektes mit Blei in Berührung bringen[2]).

Die Zusammendrückbarkeit des Glases bestimmte J. Buchanan[3]). Darnach ergiebt sich für einen Glasstab von bleihaltigem Glase zwischen 1 und 240 Atm. Druck eine lineare Zusammendrückbarkeit von 0,92 und eine cubische von 2,92 Milliontel für jede Atmosphäre. — Nach R. de la Bastie[4]) ist die Elasticität des gehärteten Glases mehr als doppelt so gross wie die des gewöhnlichen, und ist dasselbe 3,7 bis 5,3 mal so fest als gewöhnliches Glas.

Die Einwirkung des Sonnenlichtes auf das Glas bespricht Th. Gaffield[5]). Bei Untersuchung von über 1000 Proben

1) Dingl. Journ. 241 p. 197.
2) Sprechsaal 1881 p. 191.
3) Proc. Soc. Edinb. 1880 p. 697.
4) Annal. de chim. et de phys. 23 p. 286; Compt. rend. 92 p. 194.
5) Bullet. de la Soc. d'encourag. 1881 p. 416; Dingl. Journ. 242 p. 447.

haben alle weissen Glassorten, welche 10 Jahre lang dem Lichte ausgesetzt waren, die Farbe verändert, mit Ausnahme eines Flintglases, welches man zu feineren Waaren und zu optischen Zwecken verwendet. Bei optischen Gläsern war die Aenderung des Farbentons selbst nach 10jähriger Exposition zu gering, um von einem gewöhnlichen Beobachter wahrgenommen werden zu können und ihrem praktischen Werth Eintrag zu thun. Wo aber die Linsen eine merkliche Aenderung zeigten, konnte man diese dem Canadabalsam zuschreiben, womit Crown- und Flintglas zusammengekittet war. Bontemps schreibt dem im Flintglas reichlich vorhandenen Bleioxyd den schützenden Einfluss gegen die färbende Wirkung der Sonnenstrahlen zu. Gaffield hat gefunden, dass ein nicht gekühltes Glas, dem Sonnenlicht ausgesetzt, sich ebenso gut ändern kann als ein im Kühlofen behandeltes. Auch diffuses Licht verändert die Farbe des Glases, jedoch in weit geringerem Maasse als die direkten Sonnenstrahlen. Es kommt eine Zeit, wo die färbende Wirkung des Sonnenlichtes aufhört. Ein Glas aus einer Wohnung, wo es während 34 Jahren dem Lichte ausgesetzt gewesen war, zeigte keine Aenderung mehr, als man es zum zweiten Mal längere Zeit exponirte. Die gelbe Färbung entwickelt sich hauptsächlich im ersten Jahre; alsdann nimmt sie langsam zu und hört in gewissen Fällen nach 10 Jahren ganz auf. Der Purpurton dagegen entwickelt sich minder rasch; aber die Intensität der Farbe nimmt über die genannte Periode hinaus noch zu. Bei seinen Versuchen mit farbigen Gläsern ergab sich, dass die Hauptfarben, mit Ausnahme des Violett, welches durch die Belichtung etwas dunkler wurde, nicht die geringste Veränderung erlitten. Dagegen gingen die bräunlichen Töne in die Fleischfarbe über, die Fleischfarbe in purpurne oder violette Töne, die Bernsteinfarbe, Olive und Purpur erlangten tiefere Töne in derselben Farbe. In den Resultaten dieser Versuche glaubt Gaffield den Schlüssel zur Lösung der Fragen zu finden, welche die anerkannte Ueberlegenheit der alten Glasmalerei an den Kirchenfenstern der Kathedralen berührt. Er bereiste im Jahre 1872 Europa, um diese interessanten Bauwerke zu besichtigen und sich wo möglich einige Proben jener alten Gläser zu verschaffen. Bei Entfernung des Kittes, welcher die Ränder der purpurroth gefärbten Glastafeln an den Fenstern schützt, war die ursprüngliche Farbe des Glases zum Vorschein gekommen. Er hoffte, das gleiche Resultat bei den Fenstertheilen der alten Kathedralen zu erhalten; allein die Bleieinfassung der Glasränder ist zu schmal (1,5 bis 3 Millim.), um eine zuverlässige Beobachtung in obigem Sinne zu gestatten. Gaffield erhielt Proben aus Strassburg und anderen Orten, wovon er einige in Stücke schlug und sie dem Feuer eines Muffelofens für Glasmalerei aussetzte. Die Wirkung war, wie er erwartete, eine Verdunkelung der rothen und gelben Töne; bei den in der Masse gefärbten Gläsern jedoch bewirkte die Hitze im Allgemeinen keine Veränderung, welche andeutete, dass die Sonne vorher den mindesten Einfluss ausgeübt hätte. Die überfangenen und emaillirten Gläser zeigten sich, eine geringe Schwächung des Farbentones abgerechnet, unverändert.

Welches Verhältniss auch bei der in der Masse purpur- oder fleischfarbig oder sonstwie gefärbten Gläsern der alten Kirchenfenster zu Grunde gelegen haben mag, so viel ist gewiss, dass sie im Laufe der Jahrhunderte durch die Einwirkung des Lichtes in Farbe und Ton verändert worden sind und dass wir sie heute nicht mehr so sehen, wie sie aus den Werkstätten der Künstler des Mittelalters hervorgegangen sind. Von dem Lob, welches wir den Letzteren zollen, gebührt ein Theil der Sonne in ihrem bewunderungswürdigen stillen Schaffen. Die bei fast allen Hohlglaswaaren, sowie beim Fensterglas verwendeten Materialien enthalten Eisen, dessen dem Glase ertheilte Färbung durch die complementäre des zugesetzten Braunsteins bekanntlich ausgeglichen wird. Trifft nun das Sonnenlicht dieses farblose Glas, so findet wahrscheinlich in den Bestandtheilen des Glases ein Austausch oder eine neue Vertheilung des Sauerstoffes statt und in Folge dieses Vorganges eine Entwicklung der färbenden Kraft desjenigen Metalloxydes, welches die grösste Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, oder das in reichlicherer Menge als die übrigen Bestandtheile in der Mischung vorhanden ist. So kommt es, dass bei gewissen Proben das Gelb des Eisens, bei anderen das Roth des Braunsteins vorherrscht, wieder bei anderen das Gelb zuerst erscheint, aus welchem sich sodann die Purpurtöne entwickeln.

Transparente Glasschilder. Nach G. A. Lenning in Hamburg (D. R. P. Nr. 15,254) werden farbige oder weisse Glassplitter zwischen zwei Glasplatten gebracht, welche innen mit einem deckenden Anstrich versehen sind. Auf den Platten sind die betreffenden Buchstaben und Zahlen in der Farbe ausgespart, so dass das Licht an diesen Stellen frei durch die vordere Glasplatte, die Glassplitter und die hintere Glasplatte treten kann und durch lebhafte Farbenbrechung die Buchstaben auffällig macht.

B. *Thonindustrie.*

F. Jännicke[1]) bespricht die Keramik der Aegypter, abylonier und Assyrer, der Etrusker und Phönikier[2]), -A. Nigg[3]) das Alt-Wienerporzellan, — H. Blümner[4]) e griechischen Terracotten, inbesondere die Thonfiguren von anagra, — W. Dörpfeld[5]) die architektonischen Terraotten in Griechenland und seinen italienischen Colonien, — . Schumacher[6]) die Geschichte des Steingutes — und . Stegmann[7]) die Geschichte der deutschen Töpferunst.

Die Thone und die Thonwaarenindustrie in Bayern handelt eingehend H. Laubmann[8]). — C. Bischof[9]) fand in geanntem böhmischen Schieferthon verhältnissmässig viel Kobalt (vgl. ahresb. 1880 S. 480), gleichfalls blau gefärbter schwedischer Schiefer n Billesholm enthielt dagegen nur Vivianit. Ein steinharter, bläulichgrauer, zur Steinkohlenformation gehörender Thon von Tremosna i Pilsen enthält metallisches Blei. Das Blei ist hier in Form r dünner, mehr oder weniger unregelmässig viereckiger Täfelchen gelagert an einer Ablösungsfläche des vielfach zerklüfteten und sonst ht dichten Thones. Dieselben weisen einzelne leise dentritische ichnungen auf und bei ziemlich leichtem Durchschneiden mit einem sser auf der Schnittfläche metallischen Glanz.

H. Seger[10]) stellte umfassende Versuche an über die Dichtigitsverhältnisse des geformten, nachgepressten und ocken gepressten Thones und den Einfluss der Zummensetzung auf die Dichtigkeit von Massen. Die eformationen, welche während des Trocknens entstehen, verursachen

1) Sprechsaal 1881 p. 117, 177, 225 und 247.
2) Sprechsaal 1881 p. 317 und 435.
3) Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1881 p. 312.
4) Württemberg. Gewerbebl. 1881 p. 420.
5) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1881 p. 417.
6) Sprechsaal 1881 p. 83, 106, 117, 225, 295 und 341.
7) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 419.
8) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1881 p. 128 und 189.
9) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1881 p. 386 und 410.
10) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 1, 9 und 17.

nur einen Verlust der für Formung und Trocknung aufgewendeten Arbeit, während das Material selbst wieder benutzt werden kann. Anders ist es bei der Schwindung, welche während des Brennprocesses eintritt. Dieselbe entzieht sich jeder Controle oder Correctur und führt nicht nur einen Verlust aller bisher aufgewendeten Arbeitskosten, sondern auch die für Material und Kohlen herbei, indem bei den hierbei eintretenden Verzerrungen werthlose oder erheblich unterwerthige Fabrikate entstehen können. Der Fabrikant wird hiernach sein Augenmerk nicht allein darauf zu richten haben, die Trockenschwindung auf das möglichst geringe Maass zu bringen, sondern auch darauf, dass der Thon nach vollendetem Trocknen bereits möglichst dicht ist, weil nur durch möglichste Dichtigkeit die beim Brennen eintretende Schwindung verringert werden kann. Es liegt sehr nahe, die beim Trocknen eintretende Schwindung dadurch zu verringern oder ganz zu beseitigen, dass man die für die Erweichung des Thones erforderliche Wassermenge bei der plastischen Formung möglichst verringert oder aber auf die plastischen Eigenschaften des Thones ganz Verzicht leistet, und, sofern die Form der herzustellenden Fabrikate dies zulässt, sich gepulverten trockenen Thones bedient und diesen durch eine bedeutende mechanische Kraftäusserung zu einer compacten Masse vereinigt. Beide Wege sind in der grossen Praxis beschritten worden, der letztere mit einem entschiedenen Erfolge für die Erhaltung der Formen bis zum Beginn des Brennprocesses; auf welchem Wege jedoch die für die Gradehaltung beim Brennen geeignetsten Körper erhalten werden, sofern es sich um eine völlige Verglasung der Masse handelt, d. h. diejenigen Körper, welche schon vor dem Brennen die dichtesten und darum am wenigsten schwindenden sind, darüber sind die Ansichten noch sehr getheilt.

Für die von Seger ausgeführten bezüglichen Untersuchungen dienten zwei Thone, welche für die Klinkerfabrikation verwendet werden und die, mit gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften ausgestattet, in Norddeutschland eine weite Verbreitung haben. Beide Thone stammen aus der Nähe des Finowkanals, von Heegermühle. Der eine ist ein kalkreicher Diluvialthon und wird benutzt zur Herstellung gelbgefärbter Mauer- und Verblendsteine, welche unter erheblicher Schwindung bei einer die Schmelzhitze des Goldes übersteigenden Temperatur in grüne Klinker sich verwandeln. Der zweite ist ein kalkarmer und sehr eisenreicher Lehm, er liegt über dem ersteren und giebt bei etwas niedrigerer Temperatur im Feuer weniger schwindende und besser stehende Klinker von dunkelrothbrauner Färbung. Beide Materialien wurden im fein geschlämmten Zustande verwendet. Die in der S. 483 mitgetheilten tabellarischen Zusammenstellung aufgeführten Zahlen geben die Dichtigkeitsverhältnisse sowohl dieser Thone für sich, als von Mischungen derselben unter einander und mit gepulvertem Klinker als Chamotte und Quarzsand, beide in einer Korngrösse bis zu 1 Millim. Durchmesser, an. Die Thone, sowie deren Mischungen wurden scharf getrocknet, gepulvert und daraus auf der für die Herstellung von Fliessen

bestimmten hydraulischen Presse der Königl. Porzellan-Manufactur Platten von 15 Centim. Quadrat und etwa 1,5 Centim. Dicke gepresst. Dieselben wurden durch 3 Schnitte in 6 ungefähr gleiche Theile zerlegt, die Bruchflächen sauber beschnitten, um ein Abbröckeln einzelner Theile zu verhüten, und je 3 Theile für die Bestimmung der Porosität im scharf trocknen und im gebrannten Zustande zurückgelegt. Die anderen 3 Theile wurden in Wasser aufgeweicht und daraus Steinchen von 6,6 Centim. Länge, 3,3 Centim. Breite und 1,5 Centim. Dicke in einer Bronceform durch einfaches Eindrücken und Abstreichen gebildet. Von diesen wurde die Hälfte ohne Weiteres an der Luft getrocknet, die andere Hälfte im lederharten Zustande in der Bronceform durch einige leichte Hammerschläge auf einen dieselbe verschliessenden Stempel bis zum Eintritt voller Scharfkantigkeit nachgepresst. Ausserdem wurde eine Parthie des rothbrennenden Lehmes einige Tage dünn ausgebreitet in den Keller gelegt; er hatte hierdurch 9,5 Proc. Wasser aus der Luft angezogen, fühlte sich klamm an und liess sich mit der Hand etwas zusammenballen; aus dem so beschaffenen Material wurden gleichfalls auf der hydraulischen Presse einige Platten hergestellt und zwar einmal unter dem vollen Druck der Presse, das andere Mal nur unter Anwendung der grösseren der zwei vorhandenen Druckpumpen. Die Bestimmung der Porosität der so unter verschiedenen Umständen geformten Thonmassen geschah durch direkte Messung sowohl bei den rohen, als bei den gebrannten Proben dadurch, dass das äussere Volumen festgestellt wurde und die Menge einer indifferenten Flüssigkeit, welche bei völliger Durchtränkung vom Thon aufgenommen werden konnte, bestimmt wurde. Hierfür diente bei dem ungebrannten Thon schwerflüchtiges Petroleum von 0,805 spec. Gew., dadurch gewonnen, dass gewöhnliches Petroleum durch Abdampfung von den leichten Oelen befreit wurde, bis sein Siedepunkt auf 180° gestiegen war. Der braune Rückstand wurde durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure und Natronlauge entfärbt und stellte eine wasserhelle, blauopalisirende, fast geruchlose Flüssigkeit dar, die sich dem ungebrannten Thone gegenüber völlig indifferent verhält. Für die Porositätsbestimmung der gebrannten Proben wurden dieselben mit Wasser getränkt. Um dabei sicher zu sein, dass alle Luftblasen entfernt waren, wurden dieselben zuerst mit Alkohol völlig getränkt, dann in kochendes Wasser geworfen, darin längere Zeit, bis zur völligen Verdampfung des Alkohols gekocht und dann unter Wasser erkalten gelassen. Zur Bestimmung des äusseren Volumens der Probestücke diente ein besonders construirter Apparat (Fig. 81 S. 482). Derselbe besteht aus einer Glasflasche *A* von etwa 1 Liter Inhalt, welche oben zwei Hälse und am Boden einen Ansatz hat zur Anbringung eines kleinen Glashahnes *a*. Von den Hälsen der Flasche ist der eine *b* eng und nimmt eine 50 bis 60 Kubikcentim. fassende, in $^1/_{10}$ Kubikcentim. getheilte Messröhre *d* auf, welche mit der Vorsicht mittels eines Gummipfropfens in den Flaschenhals eingesetzt ist, dass der letztere davon völlig ausgefüllt ist, so dass sich in ihm keine Luftblasen festsetzen

können. Der zweite Hals *c* der Flasche, welcher zum Einbringen der Proben dient, ist 5 bis 6 Centim. weit und kann durch einen gut eingeschliffenen, unten ausgehöhlten Glasstöpsel verschlossen werden. Dieser Glasstöpsel ist durchbohrt und in denselben ein dünnes oben in ein offenes Gefäss auslaufendes Glasrohr *f* eingekittet. Auf diesem Rohr ist in gleicher Höhe mit dem Nullpunkt des Messrohres *d* ein Strich eingeätzt. Auf das obere Ende des Messrohres, dessen dünner Ansatz umgebogen ist, ist ein mit einem gläsernen Mundstück versehener Gummischlauch *e*, durch einen Quetschhahn abschliessbar, aufgezogen. Um mit diesem Apparat das äussere Volumen eines Thonkörpers zu bestimmen, wird der Apparat zunächst mit ausgekochtem Wasser, oder bei Messung von ungebrannten Körpern mit schwerflüchtigem Petroleum so gefüllt, dass die Flüssigkeit bis an die beiden Nullpunkte in den Röhren *d* und *f* reicht. Etwaige Luftblasen sind dabei durch Neigen des Apparates in der Höhlung des grossen Glaspfropfens zu sammeln und durch das Rohr *f* zu entfernen. Das Auffüllen von Flüssigkeit geschieht durch Röhrchen *f*, das Ablassen durch den Hahn *a*. Ist der Apparat so eingestellt, so wird durch Saugung an dem Gummischlauch das Messrohr *d* bis oben gefüllt und durch Schliessung des Quetschhahnes gefüllt erhalten; alsdann wird der weite Hals *c* geöffnet, die Probe, die vorher mit Wasser resp. Petroleum getränkt und äusserlich abgetrocknet ist, hineingeworfen und nun nach Schliessung des Halses *c* durch leises Oeffnen des Quetschhahnes aus der Messröhre wieder soviel Flüssigkeit in die Flasche *A* gelassen, dass nach Vertreibung aller Luftblasen die Flüssigkeit bis an die Marke oder Röhre *f* steigt. Das Flüssigkeitsvolumen, welches der eingeworfene Körper verdrängt hat, findet sich alsdann in der Messröhre *d* vor und wird hier direkt abgelesen. Für weitere Bestimmungen ist dann, ohne den vorher benutzten Probekörper zu entfernen, nur soviel Flüssigkeit durch den Hahn *a* abzulassen, dass diese wieder im Messrohr auf dem Nullpunkt steht, und nach dem Hochsaugen in das Messrohr nun ein zweiter Probekörper in die Flasche einzuwerfen; es kann dies so lange fortgesetzt werden, als die Flasche *A* neue Probestücke aufzunehmen vermag; dann erst erfolgt eine Entleerung des Apparates. Man erhält auf diese Weise, ohne eine Bestimmung des spec. Gew. des Thones nöthig zu haben, den Porenraum eines Thonstückes in Procenten, bezogen auf das äussere Volumen, eine Darstellung, welche ungleich anschaulicher ist, als die bisher benutzte, den Poren-

Fig. 81.



durch die Menge des eingesaugten Wassers, auf die Gewichtsein-
es Thones bezogen, darzustellen. Bedeutet V das äussere Volumen
uf seine Porosität zu untersuchenden Thonstückes, g das Gewicht
n ihm eingesaugten Petroleums, s das spec. Gew. des Petroleums,
lie Porosität, in Volumenprocenten ausgedrückt: $P = \left(\frac{g}{s} \cdot 100\right) : V$.
orositätsbestimmung in dieser Weise enthält zu gleicher Zeit die
nte zur Bestimmung des spec. Gew. des Thones. Bezeichnet
:h G das absolute Gewicht der Thonprobe vor dem Tränken
asser oder Petroleum, so berechnet sich das specifische Gewicht
$\frac{G}{V(100-P):100}$. Die in dieser Weise nach verschiedenen
ngen hergestellten Thonkörper zeigten folgende Porositäten in
enprocenten der angewendeten Probekörper. Die verschiedenen
Tabelle angeführten Mischungen wurden im aufgeweichten Zu-
durchgeknetet, dann getrocknet und wieder gepulvert.

Art der Formung	1. Heegermühler gelbbrennender Thon	2. Heegermühler rothbrennender Lehm	3. 2 Th. H. gelbbr. Thon 1 Th. H. rothbr. Lehm	4. 1 Th. Heeg. Th. gelbbr. 1 Th. H. Lehm rothbr. 1 Th. Heeg. Chamotte von Klinkern	5. 1 Th. H. Thon gelbbr. 2 Th. Chamotte von Klinkern	6. 1 Th. H. Thon gelbbr. 2 Th. Quarzsand
	Poren-Vol.-Proc.	Poren-Vol.-Proc.	Poren-Vol.-Proc.	Poren-Vol.-Proc.	Poren-Vol.-Proc.	Poren-Vol.-Proc.
estrichen	27,2	23,9	26,2	21,8	19,4	17,9
estrichen und lederhart gepresst	25,4	23,7	24,4	21,4	18,2	16,3
rocken gepresst	32,1	24,9	25,4	23,2	23,1	22,6
ifeucht gepresst, voller ck	—	19,9	—	—	—	—
orher, halber Druck . .	—	20,2	—	—	—	—

Man sieht hieraus, dass die auf der vorjährigen Generalversamm-
des Ziegler-Vereins von Jul. Matern ausgesprochene Ansicht,
nan durch hydraulische Pressung trocknen Thones zu wesentlich
ren Massen gelangen könne, als durch andere Formungsmethoden,
swegs richtig ist. In den vorliegenden Fällen zeigen die aus ganz
rockenem Thone auf der hydraulischen Presse geformten Thon-
r sich mit einer einzigen Ausnahme (Nr. 3), bei welcher wesentliche
schiede überhaupt nicht hervortreten, als wesentlich poröser, wie

diejenigen, bei denen nasse Formung angewendet wurde. Klammfeuchter Thon wurde dagegen sehr dicht.

Es wurde nun von jeder der in der oben stehenden Tabelle aufgeführten Tonmischungen ein Abschnitt einer trocken gepressten Fliese auf eine Chamotteplatte gelegt und 6 solcher je eine Serie tragender Chamotteplatten so im Verglühbrand des Gasofens in einem und demselben Kapselstosse vertheilt, dass jede eine andere Temperatur erhielt. Zu dem Zwecke wurde je eine Reihe Proben unmittelbar unter dem Gewölbe, eine andere an der Ofensohle eingesetzt, die übrigen waren in Höhenunterschiede von etwa 30 Centim. vertheilt. Die Temperatur, welche unter dem Gewölbe des mit überschlagender Flamme gehenden Ofens herrschte, war beginnende helle Weissglut, an der Ofensohle etwas über Silberschmelzhitze. Werden die Temperaturen schätzungsweise auf 1250 bis 1000° und die Hitze von oben nach unten innerhalb dieser Grenzen gleichmässig abnehmend angenommen, so würde sich für jede Serie von Proben von unten nach oben eine Temperaturzunahme von 50° ergeben. In Wirklichkeit waren die Temperaturunterschiede wohl aber geringer, da der Unterschied zwischen Oben und Unten wohl etwas zu hoch geschätzt ist. Die Porositäten, welche die Proben nach dem Brennen zeigten, sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt:

Brenngrad	1. Heegermühler gelbbr. Thon		2. Heegermühler rothbr. Lehm			3. 2 Th. gelbbr. H. Thon 1 Th. rothbr. H. Lehm	4. 1 Th. gelbbr. H. Thon 1 Th. rothbr. H. Lehm 1 Th. Cham. v. Klinker	5. 1 Th. gelbbr. H. Thon 2 Th. Cham. v. Klinker	6. 1 Th. gelbbr. H. Thon 2 Th. Quarzsand	Brenngrad beim nass geformten Heegermühler Thon
	nass geformt	ganz trocken gepresst	ganz trocken gepresst	klammfeucht gepresst mit voll.* Druck	klammfeucht gepresst mit halb.* Druck					
	Porosität in Volumen-Procenten					ganz trocken gepresst				
A. 1000°	33,1	38,2	19,3	16,8	17,7	29,9	26,2	25,5	29,2	Schwach bis Mittel-Brand.
B. 1050°	29,0	35,7	16,2	11,9	14,3	22,1	21,1	23,2	28,6	Hartbrand.
C. 1100°	1,0	18,1	9,2	4,3	7,0	1,3	4,3	10,1	28,2	Gelbgrün. Klinker.
D. 1150°	0	0,2	2,4	2,2	2,5	1,0	2,1	1,8	23,6	Kanten gerundet.
E. 1200°	zerfl.	zerfl.	2,4	3,0	2,4	zerfl.	zerfl.	zerfl.	21,2	breit auseinandergeflossen.
F. 1250°	dgl.	dgl.	2,1	2,1	2,4	dgl.	dgl.	dgl.	15,5	

Vergleicht man die Zahlen dieser Tabelle mit denen der vorhergehenden, so findet man bei allen den Proben, welche als Bestandtheil den kalkhaltigen Heegermühler Thon enthalten, bei der niedrigsten der angewendeten Temperaturen eine nicht unerhebliche Vergrösserung der Porosität. Es ist dieselbe zu erklären aus dem Verlust des chemisch-gebundenen Wassers und der Kohlensäure. Bei dem eisenhaltigen

Lehm (2) ist unzweifelhaft bei einer niedrigeren Temperatur eine solche Porositätsvermehrung eingetreten. Dieselbe ist aber bereits durch die beginnende Sinterung mehr als eingeholt. Was bei dieser Zusammenstellung aber zumeist in die Augen fällt, ist das verschiedene Verhalten in dem Gange der Verdichtung. Bei dem kalkhaltigen Material (1) findet die Verdichtung sehr schnell innerhalb eines Temperaturunterschiedes von 50° statt. Die Art der Formung, sowie das Vorhandensein von Beimischungen, die weniger oder nicht schwinden, können zwar in etwas das rapide Schwinden verzögern, immerhin erreicht nicht diese Verzögerung diejenige, welche bei dem kalkfreien Material eintritt, und die sich über mehrere Hundert Grade erstreckt. Der Grund für das rasche Schwinden des kalkhaltigen Thones ist darin zu suchen, dass der demselben beigemengte Kalk erst in höherer Temperatur in chemische Wirkung tritt, dann aber seine verflüssigende Wirkung sehr schnell ausübt, während bei dem kalkfreien Lehm eine solche energische den Schmelzpunkt der Verbindungen beeinflussende Wirkung überhaupt nicht eintreten kann. Die gleiche Erscheinung tritt übrigens auch bei anderen Massen auf. Nach den Mittheilungen eines Porzellanfabrikanten, welcher Gelegenheit gehabt hat, verschiedene Porzellanmassen nebeneinander zu verarbeiten, wurde die Erfahrung in seiner Praxis gemacht, dass bei Porzellanmasse mit Marmorversatz als Flussmittel die Verdichtung in einer höherer Temperatur beginnt als bei solcher mit grossem Feldspathzusatz, dass aber trotzdem bei ersterer der volle Porenschluss und die Transparenz bei niedrigerer Temperatur erreicht wird, als bei letzterer. Es erscheint dieses Verhalten beachtenswerth für viele Zweige der Thonindustrie, bei denen es darauf ankommt, völlig gedichtete und darum unter allen Umständen stark schwindende Fabrikate in regelmässigen Formen herzustellen.

In welcher inneren Beziehung die Dichtigkeit von Thonmassen zu deren chemischer Zusammensetzung und innerer Structur steht, ist wenigstens für die unreineren und gröberen Materialien nicht zu ermitteln, da sich bei diesen durch die verschiedenartigen nicht einzeln auszusondernden und auf ihren Einfluss zur Porosität zu untersuchenden Gemengtheile die Verhältnisse ausserordentlich compliciren. Um in dieser Richtung einige Klarheit zu gewinnen, erscheint es geboten, von reinen Massen auszugehen und an diesen die Fragen zu erörtern 1) welchen Einfluss übt das Verhältniss von Thonsubstanz zu den magernden Bestandtheilen aus und 2) welchen Einfluss übt die verschiedene Beschaffenheit der Thonsubstanz auf die Dichtigkeit aus. Um diese Fragen ihrer Lösung näher zu bringen, wurden zwei Reihen von Massen hergestellt, deren correspondirende Glieder gleiche chemische Zusammensetzung besitzen, bei denen aber einmal die verbindende Thonsubstanz einem reinen, aber kurzen Kaolin, das andere Mal einem sehr plastischen Thone entnommen war. Die Zusammensetzung dieser Reihen von Massen war folgende:

	1	2	3	4	5	6	7
Thonsubstanz . . . Proc.	25	30	35	40	45	50	55
Feldspath . . . . Proc.	20	20	20	20	20	20	20
Quarz . . . . . Proc.	55	50	45	40	35	30	25

Für die mit A bezeichnete Reihe war die Thonsubstanz eing durch Versatz von Pilsener Kaolin, für die Reihe B von dem Thon von Ebernhahn bei Coblenz. Die Zusammensetzung dieser materialien war folgende:

	A. Kaolin von Pilsen,	B. Thon von Ebernhahn
Thonsubstanz	94,89 Proc.	75,23 Proc.
Feldspath . .	2,21 „	—
Quarz . . .	2,90 „	24,77 „

Nach diesen Zahlen sind die Mengen der für die Versätze erf lichen Mengen von Thon bez. Kaolin, Feldspath und Quarz durch nung gefunden. Feldspath und Quarz wurden zu einem unfüh Pulver zermahlen angewendet, wie dieselben zur Masse und Gla reitung für die Porzellanfabrikation dienen. Die beiden Reihen ver sich, wiewohl sie gleiche chemische Zusammensetzung in ihren spondirenden Gliedern haben, doch physikalisch, entsprechend de schiedenen Eigenschaften der verwendeten Thonsubstanzen, seh schieden. Die Massen der Reihe A sind selbst in ihren thonrei Gliedern kurz und trocknen zu einer leicht zerreiblichen, stark abf den Masse ein. Die Massen der Reihe B sind selbst in ihren am stä gemagerten Gliedern noch recht plastisch und trocknen hart und abfärbend zusammen. Die thonreichen geben beim Schaben mi Fingernagel glatt polirte Flächen, während selbst die thonreichst Reihe A dabei völlig stumpf und kreidig verbleiben. Die au 16 Masseproben der Reihe A und B hergestellten Probesteinchen w in der vorher beschriebenen Weise auf ihre Porosität untersucht und 1) im rohen Zustande bei 120° getrocknet, 2) verglüht bei Silbersc hitze (etwa 1000°), 3) geglüht bei beginnender hellleuchtender gluth (1200 bis 1300°), 4) im Porzellangutfeuer, Schmiedeeisensc hitze (1600 bis 1700°). Die Glühungen wurden nach und na denselben Proben (immer je 2) und zwar sämmtliche Prob derselben Chamottekapsel vorgenommen. Die Proben waren s lich nass in eine Bronceform eingestrichen und im lederharte stande zu voller Scharfkantigkeit nachgepresst. Die Resulta Porositätsprüfungen zugleich mit den zugehörigen Schwin messungen sind in den nachstehenden Tabellen III. und IV. zusa gestellt.

A. Thonsubstanz aus Pilsener Kaolin.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Porosität roh	33,6	36,0	36,0	37,6	37,8	38,2	38,6	38,8
Porosität bei 960°	33,8	36,2	36,2	37,7	37,4	38,2	38,5	39,0
Porosität bei 1300°	1,0	1,8	1,9	2,6	1,7	1,7	1,5	2,6
Porosität bei 1600°	0	0	0	0	0	0	0	0
Lin. Schwind. bei 950°	0,0	0,0	0,2	1,5	0,7	0,9	1,3	1,7
Lin. Schwind. bei 950°—1200°	10,7	11,7	11,7	11,7	11,5	11,6	11,3	11,2
Schwind. bei 1300°—1600°	—2,3	—1,2	—1,3	—1,0	—0,9	—0,2	0,2	0,3
Gesammtschwindung	8,4	10,5	10,4	10,7	10,6	11,4	11,5	11,5

B. Thonsubstanz aus Ebernhahner Thon.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Porosität roh	26,6	26,9	27,4	28,3	28,2	28,3	29,7	29,8
Porosität bei 960°	28,2	27,2	27,6	28,1	26,2	25,9	26,2	25,1
Porosität bei 1200°—1300°	0	0	0	0	0	0	0	0
Schwind. bei 950°	0,2	0,6	0,5	1,2	1,7	1,9	2,3	2,6
Schwind. bei 1200°—1300°	7,7	7,4	7,7	7,1	6,8	6,4	6,1	6,0
Gesammtschwindung	7,9	8,0	8,2	8,3	8,5	8,3	8,4	8,6

Im Porzellangutfeuer waren sämmtliche Proben pockig aufgebläht.

Vergleicht man die Resultate in den ersten horizontalen Colummen mit einander, so sieht man eine Gesetzmässigkeit insofern hervortreten, dass, wenn auch nur in geringem Maasse, in den ungebrannten Massen mit steigendem Gehalte an Magerungsmitteln die Dichtigkeit zunimmt. In der zweiten horizontalen Columme ist trotz des Verlustes an chemisch gebundenem Wasser bei den kaolinhaltigen Massen die Porosität unverändert geblieben, während bei den Proben mit plastischem Thon eine, wenn auch nur geringe, doch deutlich sich bemerkbar machende Verdichtung eingetreten ist, die besonders bei den weniger gemagerten Proben hervortritt. Es ist dies insofern auffallend, als sowohl der verwendete Kaolin, wie der plastische Thon zu den feuerfesten Materialien gehören und bei der relativ geringen Temperatur, der die Proben dieser Columme ausgesetzt waren, Silberschmelzhitze, eine Erweichung derselben um so weniger angenommen werden kann, als der leichtschmelzbarste Bestandtheil der Massen, der Feldspath, bei dieser Temperatur noch nicht die geringsten Anzeichen einer Erweichung erkennen lässt. Es muss also bereits bei dieser Temperatur eine Verdichtung stattgefunden haben, welche bei den Proben A gleich ist dem Volumenverlust, welcher durch die Entweichung des chemisch gebundenen Wassers herbeigeführt worden ist, bei den Proben B diesen sogar um etwas überschritten hat. Es kennzeichnet sich diese Verdichtung auch noch durch die geringe, aber experimentell sicher nachweisbar eingetretene lineare Schwindung der Proben. Diese Schwindung ist um

so grösser, je grösser der Gehalt der Proben an Thonsubstanz ist, muss also durch diese bedingt worden sein. Es scheint hiernach die bisherige Annahme, dass die eintretende Schwindung des Thones von einer beginnenden Erweichung und capillaren Aufnahme der verflüssigten Antheile herrühren müsse, nicht haltbar, wenigstens für die verhältnissmässig niedere Temperatur, bei welcher der Thon sein chemisch gebundenes Wasser entlässt, wenn diese Annahme auch für die höheren Temperaturen, bei denen unzweifelhaft eine theilweise Schmelzung eintritt, zutreffend sein mag. Diese erste Schwindung dürfte vielmehr ein Analagon finden in der Schwindung, die viele Körper durch eine chemische Zersetzung unter Zurücklassung fester und unschmelzbarer Bestandtheile erleiden. Von solchen wären zu nennen kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, Thonerdehydrat, und viele andere, welche durch den Verlust von Kohlensäure und Wasser gleichfalls und zwar zum Theil sehr beträchtlich schwinden, wiewohl die zurückbleibenden Substanzen, Kalk, Magnesia, Thonerde für unsere Kenntniss als absolut unschmelzbar gelten müssen. Diese Verdichtung kann nur erklärt werden durch eine mit dem Verlust von Kohlensäure und Wasser gleichlaufende oder auch später noch sich vollziehende Bewegung und dichtere Lagerung der Moleküle, ohne dass dabei eine partielle Verflüssigung in dem gewöhnlichen Sinne zur Erklärung herangezogen werden darf. Es scheint dazu aus den gefundenen Zahlen hervorzugehen, dass eine so bewirkte Contraction der Thonmasse bei Vorhandensein von Thonsubstanz mit ausgeprägten plastischen Eigenschaften sich energischer oder bei niederer Temperatur vollzieht, als bei der weniger plastischen Thonsubstanz des Kaolins, dergestalt, dass schon bei Silberschmelzhitze die thonreichsten Mischungen mit plastischem Thone die dichteren geworden sind, während die entsprechenden Mischungen mit Kaolinthonsubstanz wie im rohen Zustande auch hier die lockersten geblieben sind.

Mit der steigenden Temperatur, welcher die Proben der dritten Horizontal-Columme ausgesetzt waren, und die genügend hoch war, um den einen der Bestandtheile der Massen, den Feldspath, zur Erweichung zu bringen, tritt eine völlige oder doch nahezu völlige Verdichtung der Massen ein, und die Schwindung hat damit ihr Maximum erreicht. Bei noch höher gesteigerter Temperatur im Gluthfeuer des Porzellanofens trat bei den mit Kaolin hergestellten Proben eine negative Schwindung ein, d. h. eine Vergrösserung, welche besonders bei den stark gemagerten Proben auffällig wird und in der bekannten Eigenschaft des Quarzes begründet ist, bei hohen Temperaturen und dem dadurch bewirkten Uebergang aus dem krystallinischen in den amorphen Zustand eine Volumenvermehrung zu erfahren. Es stimmt dies auch überein mit den älteren Untersuchungen von H. Rose, nach welchen mit steigender Temperatur das spec. Gewicht des Porzellans geringer wird. Die hier gemessene Ausdehnung ist nur ein anderer Ausdruck für diese Beobachtung, denn eine Verringerung des spec. Gewichts ist nur denkbar durch eine Vermehrung des äusseren Volumens, wenn eine Volumenvermehrung

durch Zuwachsen der Porenräume, wie beim transparent gebrannten Porzellan, ausgeschlossen ist. Mit Porzellan-Massen haben wir es aber nach der Zusammensetzung in allen Fällen zu thun. Bei den Proben B, deren Thonsubstanz dem plastischen Ebernhahner Thon entnommen ist, konnte eine Messung der etwaigen Ausdehnung nicht mehr ausgeführt werden, da dieselben an einzelnen Stellen aufgetrieben und deformirt erschienen. Den ursprünglich in den rohen, so wie in den schwachgebrannten Proben enthaltenen Porenräumen entsprechen völlig die gemessenen Gesammtschwindungen. Mehr in die Augen fallend, als die Differenzen der Porosität, welche durch das Verhältniss der Thonsubstanz zu den feinen magernden nicht plastischen und wasserfreien Bestandtheilen hervorgerufen werden, sind diejenigen, welche durch die verschiedene physikalische Beschaffenheit des wasserhaltigen Thonerdesilicats herbeigeführt werden. Während innerhalb der Tabellen A und B die Schwankungen der Porosität nur wenige Raumprocente betragen, gehen dieselben, wenn die entsprechenden Massen der beiden Reihen unter einander verglichen werden, um ein sehr Beträchtliches auseinander. Bei gleicher Zusammensetzung sind die mit plastischer Thonsubstanz hergestellten Proben erheblich dichter im rohen Zustande, als die mit Kaolin-Thonsubstanz zusammengesetzten, und dem entsprechend sind auch die Gesammtschwindungen bei den Kaolinproben erheblich beträchtlicher und die dadurch zu erwartenden Deformationen grösser.

Die Herstellung von Thonröhren behandelt O. Danz[1]) und H. Merkel[2]). Thonschneider und Ziegelpressen sind angegeben von Th. Schulze[3]) u. A.[4]).

Zur Abscheidung feiner Eisentheile aus der Porzellanmasse hat man schon früher Magnete benutzt, aber ohne wesentlichen Erfolg. Bessere Resultate ergeben die von der Fayencefabrik in Creil und der Firma Pillivuyt und Co. in Mehun-sur-Yèvre bei der diesjährigen Ausstellung in Paris vorgeführten Apparate, welche auf der Wirkung eines kräftigen Stromes beruhen. Die Vorrichtung besteht aus einem starken Elektromagneten in horizontaler Lage, welcher durch eine Gramme-Maschine kleinerer Sorte den erregenden Strom erhält. Die beiden Pole des Magneten liegen in geringer Entfernung einander gegenüber, und zwischen ihnen ist, sie berührend, eine oben mit Trichter, unten mit Ablaufrohr versehene Büchse angeordnet. In den Trichter wird die aufgeschlämmte Masse derartig eingeführt, dass sie an den Wänden der Büchse, welche die Pole berühren, in dünner Schicht herabfliesst, um dann in die Absatzbehälter zu gelangen. Die Eisentheilchen werden natürlich durch die verhältnissmässig starke magnetische Kraft an den Wänden zurückgehalten. Zur Reinigung des Apparates genügt

1) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1881 p. *213, 223 und *423.
2) Dingl. Journ. 242 p. *325.
3) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. *437.
4) Dingl. Journ. 239 p. 162 und *183; 240 p. *12, 79, 402 und 468; 242 p. *177.

ein Spülen desselben mit Wasser unter Druck, nachdem der S
brochen ist, und hat unter den Verhältnissen des ausgestellte
zweimal täglich zu erfolgen. Es werden dort täglich 500 b
grm. Schlamm durchgesetzt, welche auf 12 Kilogrm. je 1
theilchen ergeben [1]).

Der Trockenofen für Thonwaaren von Da
in Görlitz (*D. R. P. Nr. 15,346) besteht aus einem K
welchen die Waaren auf schwebenden Trockengerüsten h
führt werden.

Ziegelöfen. Nach dem Vorschlage von M. Conr
burg, Baden (*D. R. P. Nr. 14,929) werden bei deutsche
die Feuergase einmal oben in gewöhnlicher Art durch Oe
festen oder beweglichen Decke abgeführt, dann aber auch u
durchbrochener horizontaler Kanäle, welche auf die Bänk
aufgesetzt sind und am Ende mit in der Hinterwand a
russischen Rohren in Verbindung stehen. — L. A. Heppn
(*D. R. P. Nr. 14,948) will in einem zweikammerigen
Brennen poröser Ziegel diese in abwechselnden Sc
in einem solchen Verhältniss einsetzen, dass der Brennstoff,
den porösen Steinen mit verziegelt ist, ausreicht auch die v
gar zu brennen.

Der polygonale Ofen für Kalk, Ziegel un
von K. Freitag in Königslutter (*D. R. P. Nr. 11,458) hat
lichen die frühere Form (Jahresb. 1880 S. 490) beibehalt
jetzt die spitzen Winkel vermieden. Der Schornstein bestel
inneren Rohre für die abziehenden Feuergase und einem Ma
den Abzug der zur Abkühlung der Kammer verwendeten
Kanal verbindet das innere Rohr mit einem um den Fuss
herumlaufenden Kanale, in welchen die von den Ofen komme
züge einmünden [2]).

Der Ziegelbrennofen mit drei Kammern vo
in Berlin (D. R. P. Nr. 13,565) soll die Vortheile der grös
auch für den kleineren Betrieb ermöglichen. Zu diesem Zw
drei je 20 bis 30 Tausend Vollsteine fassende Brennkammern
(Fig. 82 u. 83) bei *c* verbunden. Die mittlere Kammer ist v
gänglich. Beim Betriebe wird, nachdem Kammer *A* und *B*
sind, Kammer *A* befeuert und *B* von der abgehenden, bei *c*
Hitze vorgewärmt. Es entweichen hierbei die Feuergase
die mit Glockenabschluss versehenen Rauchabzüge *d* in d
liegenden Rauchsammler und den Schornstein. Ist *A* fert
so schliesst man die Schieber in *c*; es tritt eine Pause e
welcher Zeit die inzwischen vollgesetzte Kammer *C* von
abkühlenden Kammer *A* gezogenen Hitze vorgeschmaucht

1) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1881 p.
2) Vergl. Dingl. Journ. 242 p. *274.

rführung heisser Luft geschieht durch die Kanäle *f*, welche mit ebern *s* versehen sind und durch Oeffnungen *g* in die Kammersohle den. Mittels durch die Kanäle *n* eingelassener kalter Luft kann die Temperatur anfangs niedrig halten und dann nach Bedarf

Fig. 82.



Fig. 83.



rn. Die Schmauchgase werden durch Kanäle *k* in die mit Schieber henen Schmauchsammler *l* geleitet und gelangen durch Rauchler in den Schornstein. Ist *C* gehörig ausgeschmaucht, so wird feuert und *C* vorgewärmt, in welcher Zeit *A* entleert und vollzt wird. Hierauf wird *A* von *B* geschmaucht, worauf dann in *C* r und in *A* Vorfeuer gebracht wird u. s. w. Das Anfeuern geht von *b* aus, worauf dann der ganze Ofenkanal durch Befeuern ben mittels der Schürlöcher *m* in volle Glut gebracht wird, so dass 4 Tage nach dem Anfeuern bei vorangegangenem Ausschmauchen Vorwärmen der Brand fertig sein kann.

Der Kanalofen mit Centralluftheizung zum Brennen Thonwaaren, basischen Steinen, Kalk und Cement Emmel in Hoerde (*D. R. P. Nr. 13,604) besteht aus einem Kanal 84 bis 86 S. 492 u. 493), dessen bewegliche Sohle durch auf einer ten Ebene laufende, eiserne Wagen gebildet wird, die sich durch gene Schwere langsam fortbewegen, sobald ein vor den äussersten

Wagen vorgelegter Keil entfernt wird. Diese Vorwärtsbew schieht immer nur um eine Wagenlänge, so dass die sämmtlich nach und nach die Central-Feuerstelle *a* passiren und sich in so lange aufhalten, bis ihre Beladung gahr gebrannt ist. Du

Fig. 84.

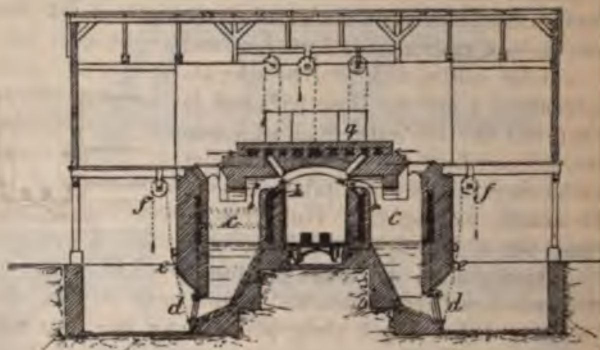
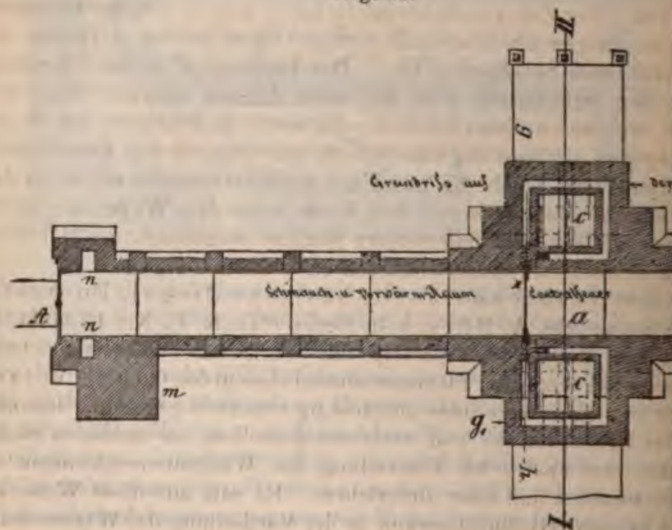


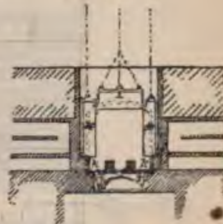
Fig. 85.



über den Falzen liegende Schaulöcher, welche bei jedem Wage Schieber *x* ausgespart bleiben, kann der Brenner sich von dem der Hitze in der Central-Feuerstelle überzeugen. Hier befinden jeder Ofenseite zwei sich gegenüber liegende Generatoren *c* mit dem Rost *d*, welcher als rostartig durchbrochene Thür gebilde sich oben in Gehängen bewegt und mittels Kettenaufzugs *f* u

liebig hoch gehoben werden kann und Reguliröffnungen bei *e*. Um die inneren Wände der Generatoren streicht Luft, welche in die die Generatoren umgebenden Züge von unten bei g_1 eintritt, nach oben hin- und hergeht, und im heissen Zustand oben durch Schlitze *h* ausströmt, sich dort mit den darüber hinziehenden Gasen mischt und deren Verbrennung bedingt. Ebenso befindet sich über den Gewölben der Central-Feuerstelle ein Kanalnetz *q*, in dem von aussen zuströmende Luft hin- und hergeht, welche schliesslich durch schmale Schlitze gegenüber *h* auf die Gase trifft und in Gemeinschaft mit der durch die Schlitze *h* ausströmenden, heissen Luft die Verbrennung der Gase beschleunigt. Um die Glut in der Central-Feuerstelle *a* möglichst lange festzuhalten, sind bei *x* feuerfeste Schieber vorgesehen. Diejenigen an der Seite schliessen die Schlitze zwischen Ofenwänden und Einpackung so weit, dass unten noch ein beliebig hoher Zug *k* übrig bleibt. An der dem Schornstein zugewendeten Seite der Wagen wird eine möglichst dichte Ziegelschicht gesetzt, damit die Hitze im Querschnitt des Ofens nicht zu schnell abziehen kann. Der Zug zum Schornstein bei *m* geht in der der Bewegung der Wagen entgegengesetzten Richtung. Zwei Füchse *n* führen den Zug getheilt zum Schornstein hin. Der Eingang *A* in den Ofenkanal zunächst dem Schornstein wird mit einer dünnen eisernen Thür verschlossen, welche an dieser Stelle nur bis unter die Plattform der Wagen reicht, dagegen schliesst die dem Schornstein abgewendete Kanalöffnung eine eiserne Thür, welche bis zum Fuss der Schienenbahn reicht, so dass hier die äussere Luft auch von dem Raum unter dem Wagen abgesperrt ist. Ferner sind in den Pfeilerfeldern Schlitze ausgespart, um hier Kühlluft nach Bedarf von aussen einlassen zu können.

Fig. 86.



Bei dem Gasbrennofen für basische Ziegel, Porzellan und Cement von A. Pütsch in Berlin (*D. R. P. Nr. 12,902), bei welchem das Regenerationsprincip mit wechselnder Flammenrichtung angewendet ist, treten die Flammen einmal oben in den Ofen ein, und zwar entweder von einer Seite oder gleichzeitig von zwei gegenüberliegenden Seiten des Brennraumes, und verlassen denselben an mehreren Stellen am Boden, um später bei Umstellung der Wechselvorrichtungen am Boden einzutreten und oben abzuziehen. Es soll auf diese Weise einmal eine grössere Gleichmässigkeit in der Vertheilung der Wärme erzielt werden, dann kann aber auch die Grösse des Ofens gegenüber den sonst üblichen Constructionen vergrössert werden, da das Brenngut sowohl oben wie unten erhitzt wird. Da die Flammen von oben nach unten beim Wechseln in umgekehrter Richtung gehen, so bleiben die zu brennenden Gegenstände, selbst wenn sie sehr schwinden, stets der vollen Wirkung des Flammenstromes ausgesetzt. Unter dem Brennraum *A* (Fig. 87 bis 90 S. 494 u. 495) sind vier Regeneratoren a_1 a_2 b_1 und b_2 ange-

ordnet, von denen a_1 und a_2 zur Erhitzung des Gases, b_1 und b_2 fü
Erhitzung der Luft dienen. Die Gase werden in einem Gaserze
beliebiger Construktion erzeugt und gelangen durch den Gaskanal
welchem sich irgend eine Regulirvorrichtung befindet, in die Wec

Fig. 87.

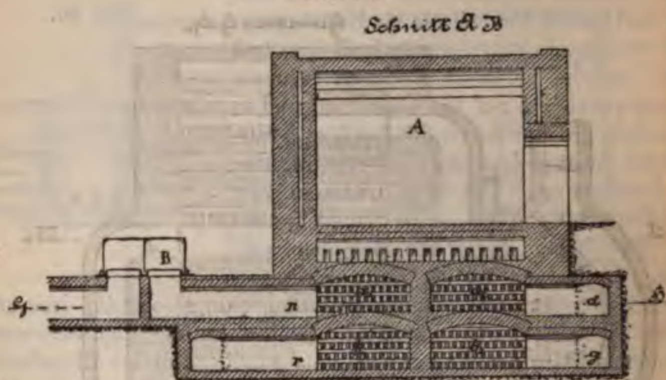
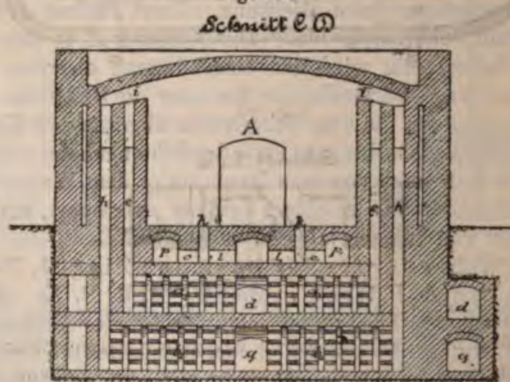


Fig. 88.



vorrichtung B, von welcher aus das Gas nach Bedürfniss entweder n
dem Regenerator a_1 oder a_2 geleitet wird. Wird das Gas vermit
der Wechselvorrichtung B durch den Kanal d in den Regenerator
geleitet, so theilt sich der Gasstrom dort und tritt durch die Schlit
und e_1 in den Ofenraum A. Die Luft tritt alsdann in diesem Falle du
die Wechselvorrichtung C ein, wird durch den unter dem Gaskan
liegenden Luftkanal g in den Regenerator b_2 geleitet, theilt sich d
durchstreicht den Regenerator nach rechts und links und gelangt du
die Schlitze h und h_1 in die Kammer A, wo sie bei i und i_1 das
triff[illegible]ildete Flamme geht abwärts nach dem Boden, und gel

ein Theil durch die Oeffnungen k und k_1 und l und l_1 in den Gasregenerator a_1. Die Verbrennungsprodukte durchstreichen den letzteren nach rechts und links und gelangen durch die Kanäle n und n_1 nach der Wechselvorrichtung B und von dort in den Schornsteinkanal z. Der

Fig. 89.

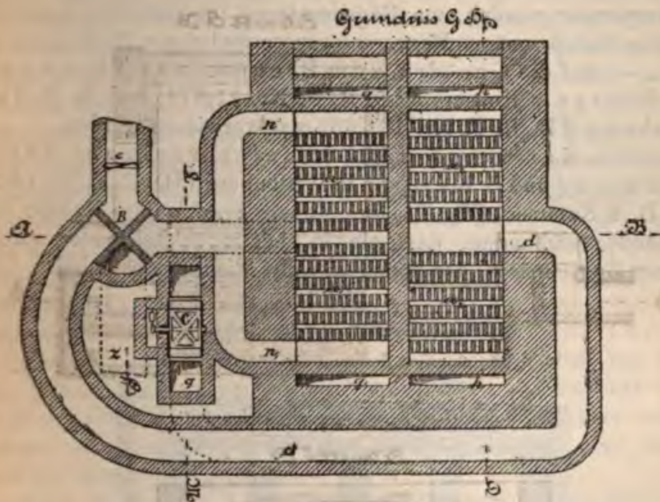


Fig. 90.

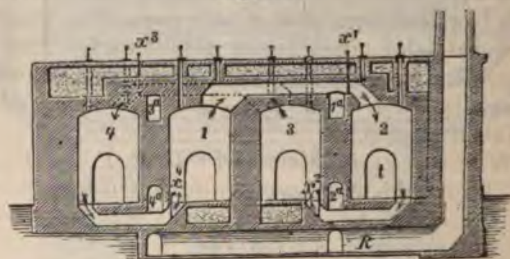


zweite Theil der in k eingetretenen Flammen gelangt nun durch die Oeffnungen o und o_1 nach den Kanälen p und p_1 und von dort durch q und q_1 nach dem Regenerator b_1, welchen sie durch den Kanal r verlassen, um in die Wechselvorrichtung C einzutreten und von dort in den Schornsteinkanal z zu gelangen. Auf dem Wege nach den Wechselvorrichtungen B und C haben die Verbrennungsprodukte ihre Wärme an die Regeneratoren a_1 und b_1 abgesetzt. Werden nun die Wechselvorrichtungen umgestellt, so geht die Luft durch die Wechselvorrichtung C in den Regenerator b_1, in welchen sie durch den Kanal r eintritt, theilt sich dort, durchstreicht ihn, seine Wärme aufnehmend, gelangt durch bezw. q und q_1, p und p_1 schliesslich nach k und trifft dort mit den Gasen zusammen, welche von der Wechselvorrichtung B aus durch den Kanal bei n und n_1 in den Regenerator a_1 eingetreten sind, um

schliesslich durch l und l_1 in k zur Luft zu gelangen und sich zu entzünden. Die Flammen steigen nach oben und entweichen jetzt durch e und e_1 bezw. h und h_1, um nun das zweite Regeneratorpaar a_2 und b_2 zu erhitzen u. s. w. In bestimmten, von der jedesmaligen Fabrikation abhängigen Zeiträumen wird nun die Richtung gewechselt. Je nach Sachlage und dem anzuwendenden Brennmaterial, sowie nach der zu erzielenden Temperatur werden nur Regeneratoren für das Gas angeordnet. Unter Umständen genügen Regeneratoren entweder nur für Luft oder nur für Gas. — Auf die Gasöfen zum Brennen von Thonwaaren von J. Bührer in Konstanz (*D. R. P. Nr. 11,674) und H. Bolze in Braunschweig (*D. R. P. Nr. 13,268) mag verwiesen werden.

Bei dem Kammerofen für ununterbrochenen Betrieb von A. Trosky und E. Kemper in Wittenburg (*D. R. P. Nr. 14,219) sind z. B. 4 Kammern (Fig. 91) durch obere bezw. untere Kanäle derart mit einander verbunden, dass ein in sich zurückkehrender ununterbrochener Zug entsteht, der immer dieselbe Richtung beibehält. Jeder

Fig. 91.

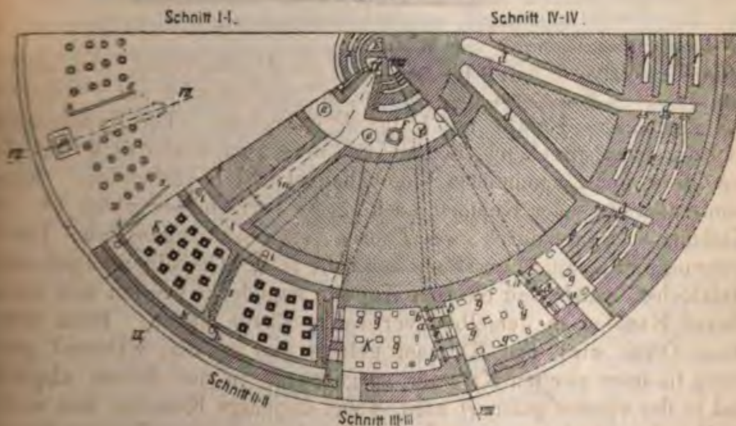


Kammer entspricht ein Rauchsammler mit Absperrventil, und sind die den einzelnen Kammern entsprechenden Rauchsammler mit 1^a bis 4^a und die zugehörigen Ventile mit 1^b bis 4^b bezeichnet. Die Rauchsammler sind durch entsprechende Kanäle mit dem gemeinschaftlich unterhalb des Ofens sich hinziehenden Rauchabzugskanal R verbunden. Ausserdem entspricht jeder Kammer noch ein Absperrschieber x^1 bis x^4. Jede Kammer ist ferner durch zwei Thüren von aussen zugänglich. Die Befeuerung der Kammer geschieht durch die in den Gewölben angebrachten Heizlöcher, welche mit eisernen Kapseln zugedeckt werden und mit den oberen Kanälen in derselben verticalen Ebene liegen. Beim Betrieb dieses Ofens wird eine Kammer geleert und gefüllt, während gleichzeitig in einer zweiten Kammer vorgewärmt, in der dritten abgekühlt und in der vierten gefeuert wird, wobei diejenige Kammer, aus welcher die Rauchgase zuletzt entweichen sollen, durch den zugehörigen Schieber abgesperrt wird, während das betreffende Ventil des zugehörigen Rauchsammlers geöffnet ist. Alle anderen Schieber sind geöffnet, alle anderen Ventile aber geschlossen. Vorausgesetzt dass bei Beginn des Betriebes

r ganze Ofen mit Material vollgesetzt ist, so wird bei irgend einer ammer, beispielsweise 1, zunächst von unten ein provisorisches Feuer, m besten von den zugehörigen Thüren aus, angelegt; die Verbrennungs-rodukte durchziehen die Kammern 2, 3 und 4, und da Schieber x^4 ge-chlossen, Ventil 4^b geöffnet, die anderen Schieber geöffnet, die anderen 'entile hingegen geschlossen sind, so werden die Rauchgase aus dem Rauchsammler 4^a durch das Ventil 4^b in den Rauchabzugskanal treten nd in den Schornstein entweichen. Die Verbrennungsluft tritt durch lie geöffneten Einkarrthüren in Kammer 1. Man unterhält nun dieses Feuer so lange, bis sich die nächstfolgende Kammer 2 in Glut zeigt. Dann stellt man die untere Feuerung ein und feuert durch die im Ge-wölbe angebrachten Heizlöcher bei der nächsten Kammer weiter. Ist die Kammer 3 wieder in Glut und zeigt die vorhergehende Kammer Garbrand, so beginnt man mit der Befeuerung der dritten Kammer, und wenn dies Verfahren noch einmal fortgesetzt wird, so ist der ganze Ofen abgebrannt. Man entleert nun diejenige Kammer, welche zuerst an-gefeuert wurde, d. h. Kammer 1, setzt dann frische Waare ein, lässt das Feuer wieder nach dieser Kammer übertreten und verfährt wie vorher. Bei mehr als vier Kammern lässt es sich einrichten, dass eine Kammer heute geleert und erst morgen wieder gefüllt wird. Man hat dann nur darauf zu achten, dass die Kammern derart mit einander verbunden werden, dass die Gase immer von oben nach unten oder umgekehrt durch die Kammern strömen.

Nach W. Röpert in Stumsdorf (*D. R. P. Nr. 12,874) sind die Kammern K (Fig. 92 bis 95) des eigentlichen Ofenraumes seines Ring-

Fig. 92.



ofens durch gitterförmige, feststehende Scheidewände a von einander getrennt, deren Oeffnungen b den Uebertritt der Gase aus einer Kammer in die andere gestatten, während gleichzeitig die Kanäle c den Weg zum

Abzug nach den Füchsen *d* und durch diese nach dem Rauchsammler *F* und Schornstein *E* bilden. Die Füchse *d* stehen ausserdem mit Kanälen *f* in Verbindung, welche unter der Sohle der Kammer *K* liegen und nach den Kammern hin die Oeffnungen *g* besitzen. Die Oeffnungen *b* und Kanäle *f* sind einzeln durch Schieber *w* in Schlitzen *s* ganz oder theil-

Fig. 93.



Fig. 94.



Fig. 95.



weise verschliessbar. Der Vorsetzschieber *v* wird durch Schlitz *z* in der Decke, theils durch die Eintragthür *t* eingesetzt. Das Gewölbe jeder Kammer ist ausserdem an zwei Stellen durchbrochen und stehen hier die Kammern durch die Wege *h* und *i* mit Vorheizkanal *k* und Schmauchsammler *l* in Verbindung. Der Weg *i* kann auch durch ein aufgesetztes, hufeisenförmiges Rohr *r* ersetzt werden und von dem Schmauchsammler *l* führen Füchse *m* nach dem Rauchsammler *F*. Sind z. B. Kammern Nr. 1 in der Entleerung, Nr. 2 bis 5 im Kühlen, Nr. 6 bis 8 im Vollfeuer, Nr. 9 bis 12 in Vorglut, Nr. 13 bis 15 im Vorwärmen und Nr. 16 im Einsetzen begriffen, so muss zunächst der Vorsetzschieber *v* zwischen Nr. 12 und 13 eingesetzt und gedichtet sein. Die Glocke *e* der Kammer Nr. 12 oder auch noch ausserdem jene der Kammern Nr. 10 und 11, je nachdem der Ofen weniger oder mehr Zug haben soll, ist geöffnet, die Glocken aller anderen Kammern sind geschlossen. Durch die Eingangsthür *t* der Kammer Nr. 1 tritt die nöthige Luft ein, welche zur Kühlung der ausgebrannten Steine und zur Unterhaltung der Verbrennung dient; die Verbrennungsprodukte treten aus der Kammer Nr. 12 oder auch 10, 11 und 12 in den Rauchsammler und die Esse *E*. Sollen nun die Kammern Nr. 13, 14 und 15 angewärmt und ausgeschmaucht werden, so werden dieselben durch Schliessen der Schieber *w* gegenüber *v* zwischen Nr. 12 und 13 sowie durch Vor-

etzen des entsprechenden Vorsetzschiebers v am Ende von Nr. 15 abeschlossen; dagegen werden die Schieber der Kanäle f und die Wege h ind i in diesen Kammern geöffnet. Ferner werden in jenen Kammern, us welchen die Wärme entnommen werden soll, z. B. Nr. 2 bis 5, die Vege h geöffnet. Die warmen Gase aus diesen Kammern treten nun lurch h nach k, ziehen diesen Kanal entlang bis zu den offenen Ventilen h ler anzuwärmenden Kammern und gelangen durch diese und die Kanäle c ind f und durch die Oeffnungen g nach jeder der anzuwärmenden Kamnern. Der Schmauch verlässt dann die betreffende Kammer durch i oder durch Rohr r und findet seinen Abzug durch l und m nach F und E. Genügt die in den Kammern verfügbare Wärme zu dem beabsichigten Trocknen, Schmauchen und Anwärmen nicht, so können die Feuergase einer oder mehrerer Reservefeuerungen p nach k geleitet und mit ler sonst verwendeten überschüssigen Kammerwärme oder auch allein ngewendet werden. Rückt nach einiger Zeit der Brand um eine Kammer weiter, so wird, nachdem der Kanal h von Nr. 13 geschlossen ist, der Vorsetzschieber zwischen Nr. 12 und 13 entfernt und zwischen Nr. 16 und 1 eingesetzt, die Thür von Nr. 13 wieder fest vermauert, Abzug i, ebenso die Schieber f dieser Kammer werden geschlossen, während deren Schieber b und die Glocke e geöffnet werden, wodurch die Kammer Nr. 13 in den regelmässigen Feuerzug eingeschaltet ist. Weiter wird die Kammer Nr. 16 nach Schluss ihrer Schieber b mit den Kanälen k und l in derselben Weise verbunden wie Nr. 14 und 15 und, nachdem in Nr. 3 die Thür t geöffnet ist, geht der Process wie früher vor sich.

Der Ringofen von F. Hollmann in Berlin (*D. R. P. Nr. 13,391) soll dadurch eine gleichmässigere Vertheilung der Hitze erzielen, dass die Gase nicht wie bisher durch Seitenöffnungen abgesaugt werden, sondern durch Oeffnungen in der Sohle, welche unter dem Boden durch drei Züge zum Fuchs führt. Um eine Condensation der in den Feuergasen vorhandenen Wasserdämpfe an den neu eingesetzten Steinen zu verhindern, sind obere Feuerleitungszüge angebracht, welche die Wasserdämpfe in den Rauchsammler und Schornstein abführen sollen [1]. — F. Hoffmann in Berlin (*D. R. P. Nr. 12,525) beschreibt einen Ringofen zum Brennen von Töpferwaaren.

Der kleinste Ringofen [2]) ist auf den Siegersdorfer Werken erbaut und mit Erfolg zum Brennen von Dachfalzziegeln in Betrieb gesetzt worden. Der Ofen ist im Grundriss in L-Form angelegt, um in einer Ecke eines bereits vorhandenen Trockenhauses Platz zu finden; er ist unterhalb der Erdoberfläche erbaut und ersetzt gleichzeitig eine in derselben früher vorhandene Feuerung mit Kanälen unter dem Fussboden, zur Erwärmung des letzteren und der darüber befindlichen Trockenräume. Der im Grundriss und im Querschnitt (Fig. 96 u. 97 S. 500)

---

1) Vergl. Dingl. Journ. 242 p. *428.
2) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1881 p. *205.

abgebildete Ofen hat 18 Abtheilungen von je 3,4 Meter Länge, 1 Meter Breite und 0,9 Meter lichter Höhe; er ist nicht überwölbt, vielmehr wird die Decke des Brennkanals aus einer doppelten Lage Chamotteplatten *a* gebildet, welche nach jedem Brande entfernt und nach Entleerung und wieder erfolgter Beschickung der betreffenden Abtheilung

Fig. 96.
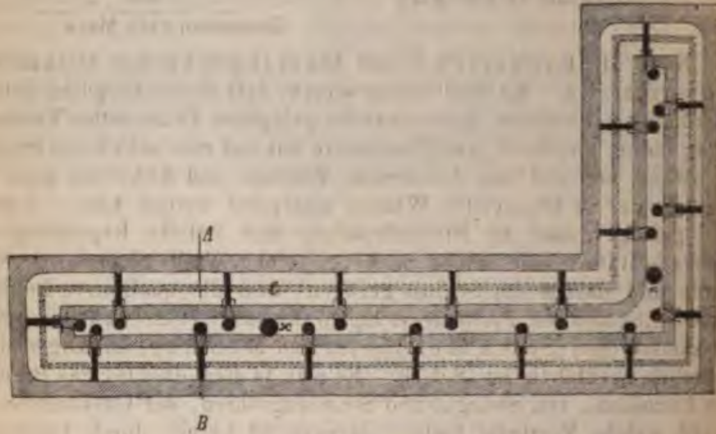


Fig. 97.



wieder aufgelegt werden. Diese Chamotteplatten ruhen in der Mitte des Brennkanals auf einer lose aufgesetzten Wand *e* von $^1/_2$ Stein Stärke, so dass dieselben nur wenig über 0,5 Meter breit zu sein brauchen. Vom Rauchsammler führen zwei Füchse *x* nach einem ausserhalb des Ofen stehenden Schornstein. Der bei andern unter der Erdoberfläche liegenden Oefen sich geltend machende Uebelstand sehr grosser Hitze in den zu entleerenden und zu beschickenden Abtheilungen ist bei dem in Rede stehenden Ofen nicht vorhanden, da derselbe oben offen und nur etwa 1 Meter tief ist, so dass der Arbeiter mit dem oberen Theil seines Körpers sich ausserhalb des Ofens befindet; zu dieser Zeit ist die bewegliche Decke des Ofens an der betreffenden Stelle abgenommen und das Ausnehmen der gebrannten, sowie das Einsetzen der zu brennenden Waare gesc… …on oben. Die Baukosten dieses kleinen Ringofens stellten s… …nstehender Berechnung auf 2100 Mk., worin allerdings Scho… …edachung nicht mit einbegriffen sind, da der

Schornstein eines schon vorhandenen Ringofens mit benutzt wird und die Bedachung ebenfalls vorhanden war.

30,000 Mauerziegel zu 21 Mark	630 Mark
Maurerarbeitslöhne	300 „
Erdarbeiten	60 „
Kalk, Sand und Lehm	80 „
Eisentheile	430 „
500 Chamotteplatten zum Abdecken des Brennkanals, zu 1,20 Mark	600 „
Zusammen	2100 Mark

Nach H. Escherich[1]) sind Gasringöfen den Gaskammeröfen vorzuziehen. Es wird nachgewiesen, dass die in Ringöfen übliche Anordnung zahlreicher, hintereinander gelegener Feuerstellen Vortheile bietet, indem hierdurch jede Feuerstätte nur auf eine sehr kurze Strecke zu wirken hat und das Anwärmen, Brennen und Abkühlen ganz der Eigenart der zu brennenden Waaren angepasst werden kann. Ferner wird gezeigt, dass die Pfeifenfeuerung eine örtliche Regulirung des Feuers gestattet, wie solche noch bei keinem Gaskammerofen erreicht wurde und daraus der Schluss gezogen, dass die qualitative Leistung der Gasringöfen mit Pfeifenfeuerung (Jahresb. 1879 S. *616) den besten Gaskammeröfen (System Mendheim und Mensing) im Allgemeinen sicherlich ebenbürtig ist (S. 513). Es mag ja sein, dass für das Brennen von Porzellan, von Steingut und Steinzeugröhren, der Gaskammerofen irgend welche Vortheile bietet, dagegen ist bereits durch Erfahrung erwiesen, dass z. B. für das Brennen von kalkhaltigen Thonen der Gasringofen mit Pfeifenfeuerung den Gaskammeröfen schon in qualitativer Leistung entschieden überlegen ist. Ferner ist unbestritten, dass die Anlagekosten eines Gasringofens weit geringer sind als jene eines Gaskammerofens gleicher Grösse und ist ebenso durch die Erfahrung bestätigt, dass der Brennmaterialverbrauch ein wesentlich geringerer ist. Auf der Ziegelei Germania in Dobien bei Wittenberg ist seit ungefähr 6 Jahren ein Mendheim'scher Gaskammerofen und seit etwa 6 Monaten ein Gasringofen mit Pfeifenfeuerung in stetem Betriebe. In beiden Oefen werden Verblendsteine und Klinker aus Braunkohlenthon gebrannt und das Gas aus den gleichen Kohlen in Generatoren gleicher Construktion erzeugt. Nach den bisherigen Aufschreibungen berechnet sich der Kohlenverbrauch für gleiche Leistung bei beiden Oefen wie 11 zu 8, so dass der Gasringofen gegenüber dem Gaskammerofen eine Brennmaterialerparniss von 28 Proc. erzielt. Es ist der Kohlenmehrverbrauch bei Gaskammeröfen auch erklärlich, da durch die zahlreichen Bodenkanäle und die Zwischenwände eine beträchtliche Menge Wärme absorbirt wird. Ueber den absoluten Kohlenverbrauch wird ein Betriebsausweis der Siegersdorfer Werke mitgetheilt. Auf den dortigen Werken sind z. Z. 3 Ringöfen in Betrieb, von welchen zwei direkt, einer

1) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1881 p. 9, 27 und 75.

mit Pfeifen-Gasfeuerung geheizt wird und ist die Grösse der einzelnen Oefen und Kammern, sowie der Kohlenverbrauch jedes Ofens aus folgender Tabelle zu ersehen; dieselbe enthält die im Laufe des Jahres 1880 gemachten Notirungen.

	Gesammtinhalt des Ofenkanals in Kubikmetern	Anzahl der Kammern	Durchschnittlicher Inhalt einer Kammer in Kubikmetern	Anzahl der zur Berechnung gezogenen Kammern	Gesammter Kohlenverbrauch in Centnern	Durchschnittlicher Verbrauch für die Kammer in Centnern	Durchschnittlicher Verbrauch für den Kubikmeter Brennraum in Centnern
Ringofen I mit direkter Feuerung	550	16	34	433	16,175	37,35	1,098
Ringofen II mit direkter Feuerung	800	16	50	350	19,265	55,04	1,100
Ringofen III mit Gasfeuerung	370	34	11	680	8221	12,09	1,099

Es war somit der Kohlenverbrauch für den Kubikmeter Brennraum bei dem Ringofen mit Gasfeuerung genau derselbe wie bei den beiden Ringöfen mit direkter Feuerung und besteht ein Unterschied lediglich darin, dass die letzteren mit Grieskohle zu 60 Pfg., der erstere dagegen mit Nusskohle (niederschlesische Steinkohle) zu 74 Pfg. den Centner, befeuert wurden. Als dritter Vorzug des Gasringofens mit Pfeifenfeuerung gegenüber den Gaskammeröfen wird angegeben, dass das Feuer in dem ersteren weit rascher vorwärts schreitet. So werden in Dobien bei nahezu gleichem Kammerinhalt im Gasringofen 25 bis 26 Abtheilungen, im Gaskammerofen dagegen nur 15 Abtheilungen im Monat fertig gebrannt. —

Rekowsky[1]) empfiehlt für kleine Ziegeleien die sogenannten partiellen Ringöfen. — A. Dannenberg[2]) empfiehlt auch für feinere Thonwaaren den Ringofen. — R. Burghardt[3]) zieht hierfür die Oefen mit überschlagendem Feuer vor. — Foy[4]) bespricht die bekannteren Ziegelöfen.

Ueber die zerstörende Wirkung der Rauchgase am Schornstein und Rauchsammler wird Folgendes mitgetheilt[5]). Auf einer grossen Ringofenziegelei in Norddeutschland befinden sich drei Ringöfen in Betrieb. Sämmtliche Schornsteine zeigen einen weissen

1) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1881 p. 392 und 400.
2) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 397 und 429.
3) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 418 und 449.
4) Annal. industr. März- u. Junih. 1881.
5) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 227.

lag, der ziemlich weit herunterreicht und wie abgelaufen aussieht. ittelste Schornstein namentlich sieht besonders weiss aus und ist vielfach mit Sprüngen durchsetzt, so dass es aussieht, als ob die ausser Verbindung gekommen seien. Die Risse selbst sehen zlich aus, so dass der ganze Schornstein ein buntes Ansehen ge- Da solche Risse indess ja häufig vorkommen, der Schornstein gerade und unverrückt stehen geblieben ist, so schenkte man den auch keine besondere Aufmerksamkeit. Bei der Reparatur des fens wurde man indess auf eine sonderbare Erscheinung aufmerk- Bei der Besichtigung des Fuchses, der den Brennofen mit dem stein verbindet, zeigte sich an der Stelle, wo der Rauchsammler ngofens in den Fuchs des Schornsteins tritt, der Boden gewaltsam Höhe gehoben. Die Mörtelfugen waren bedeutend gewachsen, en sassen weisse Salze. Das Wachsen der Mörtelfugen war Ver- ng geworden, dass der Boden des Rauchkanals sich gehoben hatte. terlag keinem Zweifel, dass die Salze, welche die Mörtelfugen etzten, Grund zu dieser gewaltsamen Veränderung gegeben hatten. n wässerigen Auszuge der emporgedrängten Stein- und Mörtel- tücke fand sich eine reichliche Menge von Schwefelsäure und rde, ferner Kalk, Kali und Salzsäure, also wesentlich Alaun, durch Krystallbildung diese Zerstörungen veranlasst wurden. Das werk verarbeitet einen sehr harten schieferartigen Septarienthon, hr oder weniger Schwefelkies und Gyps enthält. Zum Brennen ine sehr gasreiche, grusige Braunkohle, die oft mit Alaunerde ht ist. In beiden Materialien liegt also eine reiche Quelle für g von Schwefelsäure durch den Brennprocess. Da ferner auf dem in Folge der Betriebsverhältnisse die Steine nicht trocken, sondern ucht in den Ofen gesetzt werden müssen, die Kammern aber auch genügend abgeschmaucht werden können, häufig sogar feuchtes kohlenmaterial verwendet werden muss, so ist an Wassercondensim Schornstein und in den benachbarten Ofentheilen kein Mangel. m Wasser condensirt sich natürlich die Schwefelsäure. Das saure r wird zum Theil durch die Schornsteinziegel absorbirt, zum Theil es an den Wänden herunter, sammelt sich an den tiefsten Stellen rchtränkt das gesammte Mauerwerk, Steine und besonders die Mörtelfugen, wirkt zersetzend und auflösend, besonders, wenn terer etwaiger Temperatursteigerung der Brenngase eine Concen- der Säuren stattfindet. Die Schwefelsäure nimmt also Thonerde li aus dem Mörtel und den Steinen auf, und damit sind die Be- gen zur Alaunbildung gegeben. Verhütet kann dieser Uebelstand durch werden, dass man die Verflüssigung von Wasser im Schorn- indert.

ei der Verwendung des Torfes zum Brennen von llan- und Thonwaaren[1]) müssen die Feuerräume ähnlich

[1]) Sprechsaal 1881 p. 63.

denen für Steinkohlen eingerichtet werden. Die Länge des Rostes beträgt für Oefen von etwa 3 bis 4 Meter Durchmesser des inneren Ofenraumes in normaler Grösse 0,96 Meter, die Breite desselben 0,6 Meter, die Höhe des Feuerraumes von der Rostfläche zum Mittel des Gewölbes 0,5 Meter. Die Flammeneinströmungsöffnung beträgt 60 Proc. vom Quadratraum des Querschnittes vom Feuerraum. Die Anfüllung des Rostes mit Brennstoff geschieht von der vorderen Seitenfläche des Feuerkastens und zwar durch eine über dem Roste in schräger Richtung abfallende Heizöffnung. Die Roststäbe haben auf ihrer Oberfläche eine Stabbreite von 0,04 Meter, die Spaltbreite zwischen den Roststäben beträgt 0,015 Meter. Für eine Beseitigung starker Aschenanhäufung auf dem Rost ist, falls dieselbe von Oben bewirkt werden muss, ein mit Chamotteplatten zu verschliessender Oeffnungsraum zwischen der Rostfläche und der Abwölbung der Heizöffnung anzubringen. Der erste Ofenraum zum Brennen der Geschirre ist im gleichen Verhältniss mit dem für Kohlenfeuerung zu halten. Die Ausströmungsöffnungen für die Flamme im Gewölbe des Ofenraumes sind rund und so zu halten, dass die grössere im Mittel des Gewölbes 0,24 Meter Durchmesser hat. Die kleineren Oeffnungen sind am äusseren Rande des Gewölbes und zwischen dem Mittel des Gewölbes und der Seitenwand des Ofenraumes herzustellen, so dass sich je zwei in gleicher Weite zwischen zwei Feuereinströmungen, dann je eine in gleicher Linie der Einströmungsöffnung nach der mittlern grossen Oeffnung zu befinden. Der Durchmesser dieser kleinen Abzugsöffnungen beträgt je 0,08 Meter. Der zweite Ofenraum bekommt nur im Mittel seiner Decke eine Ausströmungsöffnung von 0,50 Meter Durchmesser. Der Einsatz der gefüllten Kapselstösse muss in möglichst gleichmässiger Ordnung geschehen, so dass der äussere oder erste Ring der Stösse die weitesten Zwischenräume hat, welche bis zu 0,1 Meter Abstand haben dürfen; die ferneren Ringe müssen dagegen allmählich mehr abnehmende Zwischenräume haben. Die aufeinander stehenden Kapseln der äusseren Ringe müssen vorsichtig mit Chamottemasse verstrichen werden, da die Flugasche des Torfes Eisenoxyde mit sich führt und das Porzellan durch Flecken verunreinigen würde. Das Brennen selbst geschieht wie mit anderem Brennmaterial in zwei Perioden, in der des Aufwärmens und in der des Glattbrennens. Das erste Feuern geschieht mit kleinen Mengen Torf, damit zuerst eine gleiche Erwärmung des Ofens erzielt wird; sodann kann die Auffüllung grösserer Mengen erfolgen, welche sich in immer kürzer werdenden Zwischenräumen wiederholt, je mehr die Wandungen der Feuerräume sich erhitzen. Ist eine völlig gleiche Rothglut im Ofen erreicht, so beginnt die Periode des Glatfeuerns und damit eine rasche Räumung des Rostes, falls starke Aschenanhäufung vorhanden ist. Die schnellste Auffüllung von nicht zu groben Stücken Torf muss ohne jeden Verzug mit der Räumung des Rostes geschehen. Von diesem Feuerungsprocess ab muss genau auf eine fortwährend gleichmässige Bedeckung des Rostes geachtet werden.

raudämpfen von Thonwaaren[1]). Am Rheine soll neuer-
Leuchtgas angewendet werden um Steine grau oder schwarz zu
. Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass man in den Fällen, wo
euchtgas anwenden kann, mit grosser Sicherheit des Gelingens
ocess des Dämpfens wird ausführen können, da man es völlig in
nd hat, die Zuleitung des Gases so zu reguliren, dass die Steine
genügender Abkühlung in einer reducirenden Atmosphäre erhalten
. Indem man während des ganzen Abkühlungsprocesses Gas in
fen treten lässt, ist beständig ein Ueberdruck im Ofen vorhanden,
können Risse und Undichtigkeiten des Ofens keine Nachtheile
bringen, wie bei der gewöhnlichen Methode des Dämpfens mit
Erlenholz, wo leicht, wenn das Holz kein Gas mehr entwickelt,
e atmosphärische Luft durch Risse im Ofen eintreten kann, eine
le Rückbildung des Grau in die rothe Oxydationsfarbe stattfinden
Der Process des Graudämpfens beruht zunächst darauf, dass dem
xyd ein Theil seines Sauerstoffs entzogen wird, wodurch eine Um-
ng des Eisenoxyds in Eisenoxydul, unter Umständen selbst in
sches Eisen vor sich geht und gleichmässig die rothe Farbe des
xyds in die schwarze bez. graue der niederen Oxydationsstufen
rwandelt. Es ist also jeder Körper, der geeignet ist, direkt selbst
urch seine im Ofen ergebenden Zersetzungsprodukte dem Eisen-
bei der im Ofen herrschenden Temperatur den Sauerstoff zu ent-
, theoretisch geeignet, die Graufärbung zu Wege zu bringen.
ige Körper giebt es in grosser Zahl, und es wird theils von der
nlichkeit in der Anwendung, theils vom Preise vorzugsweise ab-
, welche Stoffe hierzu gewählt werden. In den meisten Fällen
er zur Anwendung gelangende reducirende Stoff ein Kohlenwasser-
in, wie er ja dies auch bei der Methode mit Holz und Leuchtgas
oweit nun das Graudämpfen auf einer Ueberführung des Eisen-
in sauerstoffärmere Oxydationsstufen beruht, werden sich, je
das zu färbende Material ursprünglich an Eisenoxyd war, desto
her auch die grau färbenden Suboxyde bilden können, so dass
e Intensität der Färbung mit dem Gehalt des Thones an Eisen in
ung steht. Indess beschränkt sich der Dämpfungsprocess in der
, in der er hauptsächlich durch Kohlenwasserstoffe ausgeführt
nicht lediglich auf diese Reduction des Eisenoxyds, es findet auch
inlagerung von direkt schwarz färbendem fein zertheilten Kohlen-
tatt. Bei der Reductionswirkung des Kohlenwasserstoffes verhält
er in den letzteren enthaltene Wasserstoff jedenfalls am meisten
m, er entzieht zunächst dem Eisenoxyd Sauerstoff, und der aus
rbindung zurückbleibende Kohlenstoff, der nicht mehr genügend
toff vorfindet, lagert sich nunmehr in feinster Vertheilung in die
des gebrannten Thones ein. Benutzt man Schwefelwasserstoffgas
eduction des Eisens im Thon, so erhält man dunkler gefärbte

[1]) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 348.

Massen, als wenn man blos Wasserstoffgas anwendet. Noch intensiver fällt die Schwärzung aus, wenn man Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über einen glühenden Stein leitet, weil hier zu der Wirkung des Schwefels noch die Einlagerung des Kohlenstoffs sich gesellt. Man würde auch wohl zu demselben Resultate gelangen, wenn man den sonst zum Dämpfen angewandten Mitteln Schwefel hinzufügte. Ob das gebildete Schwefeleisen den Einflüssen der Witterung ausgesetzt, sich nicht oxydiren würde, ist allerdings fraglich. Es würde das den doppelten Nachtheil haben, einmal, dass die Farbe heller wird, und dann dass sich in den Steinen ein mit viel Wasser krystallisirendes Salz bildet, was der Beständigkeit der Steine nicht förderlich ist.

Bezüglich der Färbung des Thones durch Eisenoxyd vermuthet F. Schott[1]), dass die gelbe Farbe der Verblendsteine von irgend einem anderen in geringer Menge vorhandenen Stoffe herrührend, dadurch zum Vorschein komme, dass die vom Eisenoxyd herrührende rothe Farbe durch Uebergang desselben in Silicatverbindung verschwinde. Die gewöhnliche ziegelrothe Farbe würde nur die Mischfarbe zwischen dem stets vorhandenen Gelb und dem Braunroth des Caput mortuum sein.

C. Bischof[2]) macht Mittheilung über, erst in höherer Temperatur auftretende bläulichgraue Färbung der Thone. Er beobachtete, dass ein amerikanischer Thon, ein Kaolin aus Staten-Island in heller Rothglühhitze bez. Silberschmelzhitze, im geschlossenen Tiegel, sowohl in vorherrschend oxydirender als auch in reducirender Atmosphäre, sich weiss brannte, während bei gesteigerter Temperatur, in Gussstahlschmelzhitze, oder in noch höherer, bis Platin-Schmelzhitze, eine dunklere, bläulichgraue Färbung an die Stelle trat. Es war dabei einerlei und die Erscheinung eine gleiche, wenn der rohe oder vorher weiss gebrannte Thon so hoch, wie angegeben, erhitzt wurde. Aehnliche Färbungen zeigten denn auch andere Thone. Der erwähnte amerikanische Thon hatte nun folgende Zusammensetzung:

Thonerde	41,38
Kieselsäure chem. geb. . .	35,97
Kieselsäure mechan. beigem. .	8,71
Magnesia	0,30
Kalk	0,12
Eisenoxyd	0,64
Kali	0,31
Glühverlust	12,68
	100,11

Der Kaolin ist aussergewöhnlich thonerdehaltig, enthält freie Thonerde. Im Vergleich damit hatte bester Bornholmer Kaolin folgende Zusammensetzung:

1) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 84.
2) Gef. eingesandter Sonderabdruck.

Thonerde	39,17
Kieselsäure chem. geb.	41,53
Kieselsäure als Sand	4,04
Magnesia	0,02
Kalk	0,07
Eisenoxyd	0,58
Kali	0,86
Glühverlust	13,86
	100,13

Fortgesetzte Versuche ergaben nun, dass die genannte Erscheinung [a]uf einer Ausscheidung sowie Reduction des Eisenoxyds beruht, welche [le]tztere erhöht wird durch die Gegenwart von freier Thonerde und sich [er]st in einer bis über Gussstahl-Schmelzhitze gesteigerten Temperatur [ku]ndgiebt. Da in dem amerikanischen Kaolin ein Gehalt freier Thon[er]de in der freilich nicht bedeutenden, doch ausreichenden Menge von [0,]91 Proc. in der That gefunden wurde, so lässt sich damit und in Ver[bi]ndung mit den Untersuchungsresultaten, die bei vielen bisher unter[su]chten Kaolinen in dem höhern Hitzgrade sich einstellende Dunkel[fä]rbung, aufklären. Die Erscheinung ist eine so ausgeprägte, dass man [sie] gewissermaassen als festen Maassstab oder Prüfstein in mehr als [ein]er Beziehung benutzen kann. Erstens ist mit deren Eintritt bei einer [Te]mperatur, welche bedeutend über Silber-Schmelzhitze liegt, festzu[ste]llen, dass ein, die bestimmte Färbung aufweisender Thon oder ein [en]tsprechendes Thongemenge, einen bestimmten höhern Hitzgrad aus[ge]halten hat und kann so gleichsam als pyrometrisches, technisch schätz[ba]res Mittel dienen. Dann liefert dieselbe und in nicht wenig empfind[li]cher Weise den Beweis, dass ein solcher Thon eisenhaltig ist, und kann [si]e drittens ein Kennzeichen dafür abgeben, dass ein Thon Thonerde in [me]hrt reichlicher Menge und damit solche im freiem Zustande enthält [o]der letztere zugesetzt erhalten hat. — H. Seger[1]) stellt einige An[ga]ben von W. Olschewsky über das Brennen kalkhaltiger Thone richtig.

Die Durchlässigkeit der Falzziegel wird von H. Schüler[2]), W. Olschewsky[3]) u. A.[4]) besprochen. Bei einem und demselben Material wird die Oberfläche eines Steins um so mehr gedichtet werden, je weicher, d. h. je wasserhaltiger das Material verarbeitet wird und je mehr bei der Verarbeitung durch das Gleiten im Mundstück oder durch das Abstreichen bei Handformerei ein Vollschlämmen der Vertiefungen bewirkt werden kann, welche durch die an der Oberfläche hervortretenden Sandkörnchen gebildet werden. Der mittels des Handstrichs erzeugte Biberschwanz wird an der Oberfläche durch das Abstreichen geglättet und gedichtet. In weit höherem Grade erfolgt diese Dichtung der Oberfläche bei der Formung durch Maschinen. Bei der Formgebung in Gyps-

1) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 33.
2) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 170.
3) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1881 p. 389.
4) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 181 und 190.

formen, wie sie bei den Falzziegelpressen erfolgt, treten die Verhä welche auf eine Dichtung der Oberfläche hinwirken könnten, ga rück. Der Thon wird wesentlich steifer verarbeitet und ka Zuschlämmen der oberflächlichen, durch die Sandkörnchen bed Vertiefungen nicht erfolgen, weil nur ein senkrechter Druck au wird und ein Gleiten gar nicht statt hat. Dazu kommt noch, d Oberfläche der Gypsform selbst etwas rauh ist. Die Oberfläch Falzziegels wird daher stets poröser sein als die Oberfläche aus demselben Material mittels des Handstrichs hergestellten I schwanzes.

Um poröse Thonkörper für Filtrationszwecke herzustellen will G. Kükenthal in Braunschweig (D. R. P. Nr. 1 den aus ungebranntem Thon und Wasser bereiteten Brei in dünner S auf eine 600 bis 800° heisse Platte giessen. Die durch die Wasserverdampfung erhaltene Thonmasse wird gebrannt. — Um po Porzellan oder Steingut für Getreidemühlen u. dgl. herzu wird nach G. A. Buchholz in Charlottenburg (D. R. P. Nr. 1 u. 13,821) der zu verarbeitende Thon mit verbrennlichen Subs in Form von Pulver, Körnern, Bändern gemengt, geformt und ge Für eine körnige Porosität eignen sich Getreidekörner oder Holzstüc welche man erhält, indem man dünne Zweige in kleine Stücke the diese auf einem Graupengange abrundet. Für durchgehende Por man in die Thonmasse Holzstäbe oder Bindfaden, indem man zuer Thonschicht in die Form bringt, dann auf dieselbe die Stäbe oder fäden legt, welche durch dünne Fäden vorher vereinigt sind, weiter Thon ausbreitet und später wieder eine Lage des verbrenn Stoffes bringt. Für in zwei zu einander senkrechten Richtunge durchgehende Poren werden offene Gewebe als Füllung eingelegt. lich werden Bänder aus Leinewand u. dgl. oder Holzstreifen verw

Zur Herstellung unverbrennlicher Fackeln O. Lücke in Hadamar, Nassau (D. R. P. Nr. 13,529) 3 Th. 1 Th. Bauxit, 4 Th. Sägespäne und 4 Th. Weizenspreu, for Fackeln, welche mit einem mit Zuglöchern versehenen Mantel um werden aus 3 Th. Thon, 1 Th. Bauxit, 2 Th. Sägemehl und Weizenspreu. Der Stiel der Fackel wird aus fettem Thon herg und mit Eisenblech gegen die Fackel geschützt. Nach dem Tro wird die Fackel etwa 16 Stunden geglüht, um Sägemehl und W spreu zu verbrennen. Zum Gebrauch wird diese poröse Thonfack Erdöl getränkt und kann somit mehrmal benutzt werden, — wen überhaupt Jemand finden sollte, dieselbe bei Fackelzügen u. dg zuwenden.

Nach umfassenden Versuchen der Centralstelle für Gewerb Handel[1]) erwies sich nur die auf folgende Weise hergestellte glasur für Töpfergeschirre als völlig unschädlich.

1) Gewerbebl. f. Württemberg 1881 p. 238.

Ein Gemenge von 60 Th. Bleiglätte oder auch 30 Th. Bleiglätte d 30 Th. Mennige, 10 Th. weissbrennendem quarzhaltigem Thon, Th. weissbrennendem Quarzsand wird auf der Glasurmühle nass mahlen, dann einige Tage, bis die entstandenen Blasen wieder verhwunden sind, mit Wasser in Berührung gelassen, worauf man nach m Abgiessen desselben mit dem Glasiren beginnen kann. Nachdem e Glasur auf den Geschirren bei einer Temperatur von etwa 1100 bis 200° vollständig in Fluss gerathen ist, hat dieselbe, um sich mit dem hon vollkommen verbinden zu können, mindestens 4—5 Stunden in esem Hitzgrad zu verbleiben; das Bleioxyd wird in dem angegebenen eitraum sich theils verflüchtigen, theils mit der Kieselsäure des Thones rbinden und kieselsaures Blei (Bleiglas) bilden. Die auf die beschriebene eise glasirten grösseren Geschirre sind angefertigt aus Thon von Oberchen, Neuenhaus (Hafner-Neuhausen), Böblingen, Tuttlingen, Ebersch O.A. Saulgau, Saulgau, Liebenzell und Heidenheim; sie wurden eimal gebrannt, zuerst ohne, dann mit Glasur. Die fertige Waare urde in oben gedachter Richtung mit erwärmtem 3procentigem Essig tersucht. Das Ergebniss der chemischen Untersuchung dieser Geschirre als ein befriedigendes zu bezeichnen, da die Gefässe an erwärmten sig theilweise gar kein Blei oder nur so geringe Mengen abgaben, wie iejenigen Marktgeschirre, welche in früheren Jahren untersucht und s unschädlich befunden wurden.

A. Heppner in Hall [1]) hat beobachtet, dass eine Anzahl Ziegeleine auf die Magnetnadel wirkten; darnach sollte Ziegelmauerwerk in er Nähe der zu beobachtenden Magnete vermieden werden.

Anlage, Einrichtung und Betrieb von Ofenfabriken nd Töpfereien bespricht H. Mordhorst [2]).

Die Thonwaaren auf der Ausstellung in Frankfurt a. M. [3]), Braunchweig [4]), Breslau [5]) und Melbourne [6]) werden besprochen.

1) Gef. briefl. Mittheil.
2) Sprechsaal 1881 p. 445, 492, 530, und 555.
3) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 349.
4) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 298 und 306.
5) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 297 und 305.
6) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1881 p. 232.

C. Cement.

Das künstliche Trocknen von Cementsteinen. Nach A. Bernoully[1]) sind von bestehenden selbstständigen Trockenanlagen zu nennen: die in Norddeutschland üblichen Darren mit vorgelegten Koksöfen, und die mehr in Süddeutschland gebräuchlichen Trockenkammern mit direkter Feuerung. Die Verwendung der Koksöfen erfordert eine gut backende Kohle, die Trockenkammern gestatten hingegen die Verwendung jedes Brennmaterials. Aber auch das Material, welches zu trocknen ist, wirkt bestimmend auf die Wahl des Systemes: denn die Trockenkammern erfordern einen ziemlich fest gearbeiteten Stein, der durch die ihn direkt treffende Hitze nicht zu sehr schwindet und angegriffen wird, während die Darren es gestatten, ein weicheres Material zu verarbeiten, also für Fabriken verwendbar sind, welche das Schlämmverfahren benutzen. Eine wesentliche Ersparung an Arbeitslohn wird bei den letzteren dadurch erzielt, dass man die Schlämmmasse direkt auf die Darrfläche bringt. Man braucht sie dort nur leicht zu stückeln und versetzt sie dann direkt in den Ofen. Die Verdampfungsfähigkeit von 8 bis 9 Kilogrm. Wasser wird bei den Trockenkammern vollauf erreicht, ja wesentlich überschritten, da wohl eine Verdampfung von 12 Kilogrm. Wasser auf 1 Kilogrm. Kohle anzunehmen ist. Der Trockenofen würde sonach gewiss ein ganz guter Apparat sein, wenn ihm nicht so viel unangenehme Handarbeit anhaftete; besonders ist das Ein- und Aussetzen der Steine in den heissen Kammern keine leichte Arbeit. Man hat Kammern von den verschiedensten Grössen, von 500 bis 10,000 Steine Fassung. Bei grösseren Kammern macht sich als Uebelstand bemerkbar, dass die dem Feuer nahe liegenden Steine verhältnissmäsig mehr angegriffen werden und zu rasch trocknen. Die Darren können schon wegen der grösseren Abkühlungsfläche nicht zu demselben Verdampfungserfolg kommen wie die Trockenkammern. Immerhin stellt sich in Folge des Umstandes, dass sie die beim Koken sich entwickelnden Destillationsprodukte verwerthen, das Rechnungsverhältniss bei ihnen durchaus nicht ungünstig, zumal ausserdem eine wesentliche Ersparniss an Arbeitslohn hinzutritt. Wenn bei den Darren

---

1) Verhandl. der 4. Generalversamml. des Vereins deutscher Cementfabrikanten. 1881.

vielleicht durch Anwendung einer neueren Principien entsprechenden Gasfeuerung für eine rationelle Verbrennung der Gase gesorgt würde, so liessen sich jedenfalls noch günstigere Resultate erreichen. Eine wesentliche Aufmerksamkeit ist ferner auf die Ventilation der Darre zu verwenden, damit der Wasserdampf leicht abziehen kann. Von den neueren Construktionen lehnen sich die meisten an die Trockenkammern an; insbesondere ist zu nennen der Trockenofen von Kaemp und Schott in Heidelberg. Die Steine werden dem Feuer allmählich entgegengeführt und ausgetrocknet, so dass der Apparat in dieser Beziehung sich sehr empfiehlt. Ob er aber vorsichtig genug trocknet, dass die Steine von der Hitze nicht zu sehr angegriffen werden, dies wird Sache des Versuches sein. Beim Bock'schen Trockenofen wird das Material jedenfalls sehr geschont, auch ist die Erleichterung der Handarbeit die möglichste, da die Steine direkt aus dem Trockenofen in den Brennofen geschoben werden können; doch ist die Bewegung der grossen Last des Wagenzuges gewiss nicht leicht und fragt es sich auch, ob der Apparat genügend leistungsfähig ist.

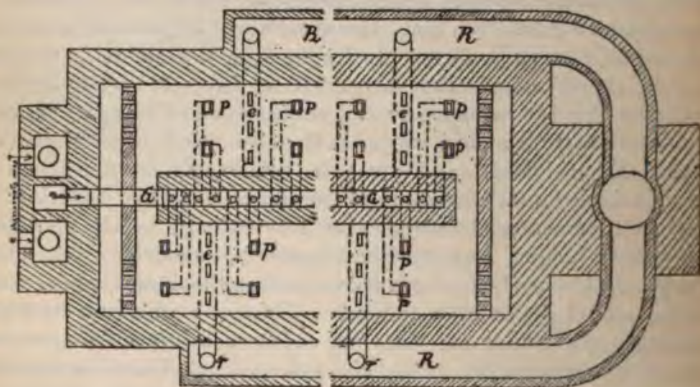
So anerkennenswerth beide Construktionen[1]) sind, so genügen sie doch nicht der Forderung, welche man in erster Linie stellen muss, dass die bei der Fabrikation verloren gehende Wärme nutzbar gemacht werde. Bei dem Ringofen kann trotz seiner sonst so rationellen Ausnutzung der Wärme noch ein recht bedeutender, sonst verloren gehender Theil derselben durch Trockengerüste für Steine, welche man um den Ofen herumsetzt, verwerthet werden. Bei den Schachtöfen ist die Sache schon schwieriger. Die Oefen müssen überwölbt und die Gase in horizontalen Kanälen abgeführt werden. Die Deckfläche wird zum Trocknen des Materials benutzt. So nahe liegend dieses Verfahren ist, so scheint es in Deutschland wohl nur von einer einzigen Fabrik angewendet zu werden (vergl. Jahresb. 1879 S. 661). In England giebt man dieser Wärmeausnutzung den Vorzug selbst vor dem Ringofen. In der Fabrik von Gebrüder White war längere Zeit ein Ringofen im Gange. Man hat jedoch den Betrieb desselben wieder aufgegeben, weil bei den theuren englischen Arbeitslöhnen das Formen der Steine und das umständliche Ein- und Auskarren theurer kam, als die durch den Ofen bewirkte Ersparniss an Brennmaterial betrug. Die Einrichtung, welche dort jetzt in Anwendung kommt, ist ungefähr folgende: Eine Reihe von 16 verhältnissmässig kleinen Oefen ist in einem grossen Block zusammengebaut. Die Oefen sind 4 Meter hoch und haben 3 Meter Durchmesser mit 2 Einsatzöffnungen, die eine in der Mitte, die andere in der Nähe des Gewölbes. Die Oefen sind überwölbt. Die Gase ziehen durch einen horizontalen Kanal, der in der Höhe des oberen Theiles des Ofens liegt, ab, so dass also die Gase nicht gedrückt werden. Der Gaskanal ist mit Fliesen überdeckt und liegt auf ihm die zu trocknende Cementmasse. An dem hinteren Ende des etwa 25 Meter langen Kanales wenden die Gase um

1) Vergl. Dingl. Journ. 233 p. *382; 235 p. *290.

und gehen noch einmal über die Darrfläche zurück, die zu diesem Zweck ein zweites Mal mit einer Lage eiserner Platten überdeckt ist. Auf den selben ist gleichfalls eine Schicht Schlämmmasse ausgebreitet und wir die in den Brenngasen enthaltene Wärme so vollends ausgenutzt. S trocknet ein jeder Brand sich selbst die Masse für den folgenden Ofen Welche grosse Arbeitersparniss dadurch herbeigeführt wird, liegt au der Hand. Die Maschine pumpt die Schlämmmasse direkt von de Schlämme so dickflüssig als möglich auf die Darrflächen. Diese trocknen das Material in nächster Nähe der Brennöfen ab und braucht dasselbe von dort dann nur die kurze Strecke nach dem Ofenschacht transportirt zu werden. Gebrüder White geben den Koksverbrauch für das Brennen und Trocknen des Cements auf 35 Proc. des fertigen Cementes an. Dies würde auf je 170 Kilogrm. Cement 59,5 Kilogrm. Koks machen. Der Koksverbrauch ist freilich ziemlich hoch; doch dürfte sich eine solche Anlage für Fabriken, bei denen wie in England das Brennmaterial billig und der Arbeitslohn theuer ist, immerhin empfehlen.

Bei dem Gasringofen mit Regenerativfeuerung zum Brennen von Cement, basischen Steinen u. dgl. von H. Escherich in Schwandorf (*D. R. P. Nr. 11,378) wird die Erhitzung des Gases durch die ausstrahlende Wärme der inneren Wandungen der beiden parallelen Brennkammern bewirkt, indem diese beiden Wandungen die Seitenwände des Gaskanals *G* bilden, wie Grundriss und Querschnitt (Fig. 98 u. 99) zeigen. Um eine Verbindung des letzteren mit den Brennkanälen zu vermeiden, kann der Gaskanal mit Gusseisenplatten,

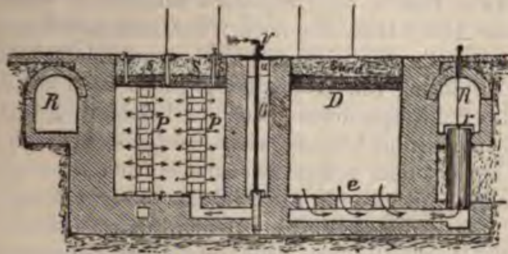
Fig. 98.



Thonplatten oder auch Blechplatten ausgekleidet werden, so dass sämmtliche Mauerfugen gedeckt sind. Das Gas wird je nach der Lage der im Brande befindlichen Abtheilung bald an dem einen, bald an dem anderen Ende in den beschriebenen Kanal eingeführt, und kann man zur Erhöhung

der Wirkung in den letzteren Scheidewände, Eisenplatten u. dgl. so einbauen, dass das Gas vom Eintritt bis zum Austritt einen möglichst langen Weg in diesem heissen Kanal zurückzulegen hat, damit dasselbe sich möglichst hoch erhitzt. Die Erhitzung der Verbrennungsluft wird, wie bei allen Ringöfen, durch die fertig gebrannten Waaren bewirkt. Da bei der Gasfeuerung viel weniger Luft erforderlich ist, als bei direkter

Fig. 99.



Feuerung, weil die Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd schon im Generator erfolgte, wirkt die in den fertig gebrannten Waaren aufgespeicherte Wärme auf eine kleinere Menge Luft, als bei direkter Feuerung, und wird deshalb eine höhere Erhitzung der Luft bewirkt, als solche bei Ringöfen mit direkter Feuerung erzielt wird. Da nun sowohl die Luft als auch das Gas sehr hoch erhitzt in die im Brande befindliche Abtheilung gelangen, so erreicht man mittels der Gaspfeifen *P* einen hohen Hitzegrad (vgl. Jahresb. 1879 S. 616). Die Verbrennungsgase entweichen am Boden durch Oeffnungen *e* in den mit Glocken *r* versehenen hufeisenförmigen Kanal *R*, welcher sie zum Schornstein führt. Da die basischen Ziegel und ebenso der Portlandcement sehr stark schwinden, und infolge dessen bei einem gewölbten Ofen ein grosser freier Raum entstehen würde, durch welchen die Flamme rasch durchziehen würde, wird eine bewegliche Decke angewendet, welche mit der schwindenden Waare niedersinkt. Zu diesem Behuf werden die eingesetzten basischen Ziegel, Cementsteine, Kalk, Erze u. dgl. mit zwei Schichten Ziegelsteinen oder Chamotteplatten voll auf Fug überdeckt; diese Decke *D* wird an den Rändern mit etwas Lehm oder dergleichen überstrichen, und sodann so viel Sand darüber geschüttet, dass die Wärmeausstrahlung durch die Decke möglichst gering ist. Beim Brennen von basischen Ziegeln wird am besten Kalkpulver als Decke verwendet, um jede Verunreinigung der Ziegel durch Quarz zu vermeiden. Beim Rösten von Erzen genügt eine Ueberdeckung des Stuf-Erzes mit Mulm. Um den Brennprocess beobachten zu können, sind in der Decke oder in den Seitenwandungen Schaulöcher *s* ausgespart. Uebrigens wird namentlich beim Brennen von basischen Ziegeln und Portlandcement der jeweilige Hitzegrad durch das Niedersinken der Decke am besten gekennzeichnet, und hiernach der Brennprocess regulirt.

kann. Die Einführung von Wasserdampf bietet noch den Vo
etwa gebildetes Schwefelcalcium, welches bekanntlich auf d
des Portlandcementes nachtheilig wirkt, zerlegt wird. Zur
des Dampfes bedient man sich am zweckmässigsten eines schm
Rohres *a*, welches gleichzeitig als Stiel der Gasregulirungsgl
unten offen, oben dagegen durch einen Hahn *v* verschliessb
durch einen Schlauch mit einer beliebigen Dampfleitung in
gebracht werden kann. Die Pfeifen werden bei dem Brenn
sischen Ziegeln oder von Portlandcement am besten aus dies
selbst oder den Cementziegeln in der Art aufgebaut, dass in vers
zweckentsprechend vertheilten Höhen Schlitze bleiben, durch
Gas ausströmt. Da diese Pfeifen durch das durchströmende
etwas gekühlt werden und die Verbrennung erst ausserhalb
stattfindet, kann ein Zuschmelzen dieser Schlitze nicht wohl
Der Ofen kann entweder, wie die meisten Ringöfen, oberird
oder, wie dieses in der Zeichnung dargestellt ist, in die Erd
werden. Im letzteren Falle kann ein transportables Schieneng
die beiden Brennkanäle gelegt werden, so dass man die Erze, St
direkt aus dem Rollwagen in den Ofen stürzen kann. Bei unt
Oefen kann man auch in die Aussenwandungen des Ofens Kan
zur Erhitzung des Gases dienen, einbauen und einen Theil
von dem inneren, einen Theil von dem äusseren, heissen Ka

Um bei Schachtöfen zum Brennen von Kalk
ment einen gleichmässigen Brand zu ermöglichen, will E. Z
Heilbronn a. N. (*D. R. P. Nr. 12,592) mitten im Ofen W
Säulen aufführen. Sind dieselben hohl und mit Schlitzen ver
entweder erhöht, oder mit einem Gebläse verbunden, so
Feuergase nach der Mitte zu gesaugt. Flugasche u. dgl. kann
Gang aus entfernt werden. Um ferner in Cementschachtöf
dung von Kohlenoxyd zu vermeiden, werden in der Ausse

Cement bestimmten Oefen von Freitag (S. 490), Emmel (S. 491), sch (S. 493) und Röpert (S. 497) wurden bereits besprochen.

Nach Tomei[1]) hat der Ringofen in den letzten Jahren keine grossen Fortschritte gemacht, obgleich die Resultate in den Fabriken, he sich für den Ringofenbetrieb eingerichtet haben, recht gut sind. egt dies jedenfalls darin, dass viele Fabriken ihr ganzes Fabrikationsm umändern müssten und dass die Kohlen- oder Koksersparniss i die grösseren Arbeitskosten bei vielen Fabriken ganz aufgewogen le. Für manche Cementfabriken, die ein sehr stark schwindendes naterial verarbeiten, ist der Ringofen ganz ausgeschlossen. Fast mein ist zum Brennen von Cement der Schachtofen noch im Betriebe. üneburg bei den Gebrüder Heyn sind 3 Schachtöfen mit dem erten Trockensystem von Schott, Nagel und Kaemp versehen en und kann man beim Abbrennen dieser 3 Oefen die Beschickung inen Ofen trocknen. In Heidelberg, wo diese Einrichtung auch nd, ist dieselbe ausser Betrieb, weil man sich dem Ringofenbetriebe wendet hat. Ein Circulirofen von Tomei[2]) ist in Lebbin ausırt worden, indem 12 Schachtöfen, welche zum grössten Theil voren waren, zu einem System vereinigt wurden. Durch die Stellung vorhandenen Oefen und durch den ziemlich beschränkten Bauplatz e die Anordnung bedingt und ist ein Schornstein mit rund um denn liegendem Rauchsammler gewählt worden. Mit diesem wurden Oefen durch Kanäle in Verbindung gebracht, die durch Chamottele abgesperrt werden können. Ausserdem ist jeder Ofen mit seinem ıbar durch gleichfalls abzuschliessende Kanäle in Verbindung ge. Je nach den örtlichen Verhältnissen wird sich natürlich auch die dnung der Anlage ändern und dürfte ein Stand der Oefen in einer e am vortheilhaftesten zur Umänderung sein, da man dann den hsammler zwischen die Ofenreihen legen kann. Der Betrieb im ulirofen erwies sich als sehr leicht zu handhaben und sind die eren Resultate durchaus gute und regelmässige, da es vollständig in Hand des Brenners liegt, durch die Stellung der Ventile den Brand guliren, ihn rasch oder langsam verlaufen zu lassen. Dadurch ist in der Lage, den sonst schädlich einwirkenden atmosphärischen Einen zu begegnen und den Cement so zu erbrennen, wie es die Beisse des Handels verlangen, ihn also etwas schneller oder langsamer end zu machen. Im Durchschnitt wurde jeden 5. Tag derselbe eingesetzt und standen während des vollen Betriebes 4 Oefen gleichg im Feuer, so dass also ein 4faches Rundbrennen unterhalten wurde. ergangenen Jahre sind in dem Circulirofen 400 Abbrände zu 230 nen gemacht worden. Die Ersparniss an Brennmaterial gegen die hnlichen Schachtöfen betrugen 30 Proc. bei Berücksichtigung des rausbringens der Oefen, welches dadurch erzielt wurde, dass an

1) Verhandl. der 4. Generalversamml. des Vereins deutscher Cementkanten. 1881.

2) Dingl. Journ. 237 p. *293.

Stelle der früheren Anzündungsschichten jetzt Cementmasse lagert schon erwähnt, steht ein Theil der Oefen etwas weit vom Rauchsa entfernt und ist es nöthig gewesen, längere Kanäle anzuordnen. Da geht etwas mehr Wärme verloren, als unter anderen Umständen; Wärme wird aber vortheilhaft zum Trocknen benutzt. — Bern und H. Delbrück meinen, dass der Ofen wie eine Art Generator da eine ziemliche Menge Kohlenoxyd bei dieser Anordnung ungen den Schornstein entweicht. Man würde dem vielleicht zuvor k können, wenn man an passender Stelle Luftzuführung vornähme, u reducirten Gasen Luft zuzumischen. Wenn in den Oefen von Tome dieselben Uebelstände hervortreten, die in Delbrück's Versuc stattgefunden haben, so würde die Ersparniss viel mehr als 30 Pr tragen; denn theoretisch verbrennt man im Schachtofen ungefähr d so viel, als eigentlich verbrennen müssten, und 2/3 könnten gespart w

Das Zerfallen des Cementes beim Brennen im I ofen erklärt F. Mertz[1]) dadurch, dass schon lange vor dem Sinte process die ganze Masse glüht. Durch die längere Einwirku Aetzkalkes auf den Thon, findet eine kräftigere Reaction statt, al Brennen im Schachtofen. Der Thon repräsentirt in Folge dess wissermaassen ein grösseres Aequivalent Thon und nimmt so die Mi einen thonigeren Charakter an (der länger andauernde Sinterungsp könnte wohl auch noch einigen Einfluss ausüben), daher wohl das st Zerfallen. Die Verhütung des stärkeren Zerfallens dürfte also durch das Brennen thonärmerer Rohziegel erreicht werden könne L. Erdmenger[2]) bezeichnet als Grund des Zerfallens ebenfa grossen Gehalt an Thonerde und zu starken Zug. So zerfiel ein C mit 26 Proc. Kieselsäure, 12 Proc. Thonerde und Eisenoxyd und 57 Kalk. Man liess nun die Mischung im Kalk erhöhen, so dass ein C entstand mit 23 Proc. Kieselsäure, 10,5 Proc. Thonerde und Eise und 61,5 Proc. Kalk und bekam einen guten Brand.

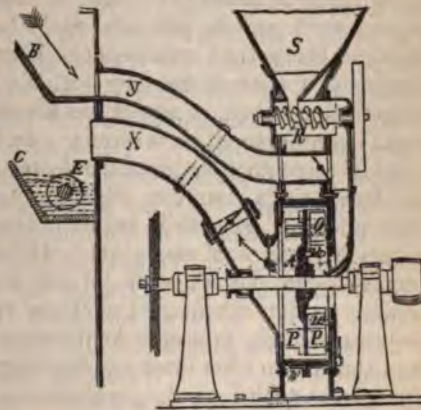
Bei dem Pulverisirapparat für Cement von W. Mich in Berlin (*D. R. P. Nr. 14,194) wird dieser vom Fülltrichter durch die Schnecke *R* (Fig. 100 S. 517) der sich in einem Gehäuse d den Scheibe *A* zugeführt. Die an dieser befindlichen Schlagstifte kleinern den Cement, indem sie ihn gegen entsprechende Stifte u^1 häuse werfen. Die zerkleinerten Stücke kommen zwischen die flügel *O* und auf die Schläger *P*, von denen sie gegen die ger Platten *W*, welche den Umfang des Gehäuses bilden, geschleudert w Die feineren Theile werden hierbei durch den Zug, welchen der A erzeugt, fortgetragen und durch Rohr *X* in eine Staubkammer g Dieselbe besteht aus einem mit Zeug überspannten grossen Kaste den schiefen Ebenen *C* und *B*. An diesen fallen die gröberen beim Anprallen des Staubes hinab und werden dann durch eine Sc

1) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 35.
2) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 51.

h aussen geführt. Durch Rohr *Y* kann die Luft theilweise wieder Apparat zurückgelassen werden.

Ueber neue Apparate zum Feinmahlen und Sieben Cementes berichtet Tomei[1]) auf der Vers. d. Vereins deut- Cementfabrikanten. In der Pommer'schen Portlandcementfabrik orp" in Lebbin wur- durch Nagel und np in Hamburg zwei alzwerke angelegt, um ängen die schwierigste abzunehmen, nämlich rkleinern der härtesten hen, welche der von Vorschrotgängen kom- Gries enthält. Mit e der Walzen wurde Siebeinrichtung ver- n; Rüttelsiebe hängen em verstellbaren Rah- so dass der Neigungs- l des Siebes je nach den üchen auf Siebfeinheit ig verstellt werden

Fig. 100.



Durch eine Daumenwelle wird dem Siebe die rüttelnde Bewegung lt und ist es höchst wichtig, dass die Grösse des Schlages durch ete Vorrichtungen ebenfalls verstellt werden kann. Der grösste g dieser Siebe besteht darin, dass sie nicht mehr mit Drahtgewebe, n mit durchlochten Stahlblechen überzogen sind, welche sich ganz glich halten und nach 6monatlichem Betriebe noch nicht erneuert n. Der Kraftbedarf für die Siebe ist ein äusserst geringer. Da h darum handelte, die Mehrleistung der neuen Anlage gegenüber ten festzustellen, so wurde, um die vorhandene Maschinenkraft voll nutzen, zu den zwei Mahlwalzen noch ein Mahlgang hinzugenommen, nd anderntheils zwei Mahlgänge arbeiteten. Als Material wurde, reits erwähnt, vollständig gleichmässig gemischter Gries verwendet. Kraft der Maschine wurde durch Indicatorversuche gemessen und jedes Probemahlen 9 Stunden hinter einander fortgesetzt. Zwei geschärfte Mahlgänge von 1,3 Meter Durchmesser und 110 bis Umdrehungen in der Minute verbrauchten genau 23 Pferdekräfte; ben lieferten durchschnittlich stündlich 8,5 Tonnen[2]) mit 16 Proc. tand auf dem 900-Maschensieb. Die Temperatur des Gutes beim ben betrug 47°, die des Mehles beim Austritt 89°, die Temperatur- ung somit 42°. Hierbei ist zu bemerken, dass die Leistung der

) Dingl. Journ. 241 p. 67.
) 1 Tonne, richtiger Fass, Cement = 170 Kilogrm.

Gänge von Stunde zu Stunde abnahm, weil sie an Schärfe verloren, und dass der Betrieb der Siebe durch eine andere Maschine erfolgen musste. Zwei Mahlwalzen und ein Mahlgang, wie vorstehend, verbrauchten genau 23 Pferdekr. Die stündliche Leistung betrug durchschnittlich 14,5 Tonnen mit 13 Proc. Rückstand auf dem 900-Maschensieb. Eine messbare Temperaturerhöhung fand nicht statt, ebenso wenig eine Abnahme in der Leistung von der 1. bis zur 9. Stunde; es ergab sich vielmehr eine kleine Zunahme von Stunde zu Stunde. Die Siebe und Hebezeuge wurden in diesem Falle von derselben Maschine getrieben. Ausser diesen Versuchen wurden auch die Walzen allein mit dem gleichen Mahlgute betrieben, doch dauerte dieser Versuch nur kürzere Zeit. Die stündliche Leistung betrug durchschnittlich 12,9 Tonnen mit 13 Proc. Rückstand auf dem 900-Maschensieb. Der Kraftverbrauch einschliesslich Siebe, Schnecken und Hebezeuge betrug 20 Pferdekr. Nachdem jede Walze 4 Monate im Betriebe war, hat sich herausgestellt, dass so gut wie keine Abnutzung vorhanden ist, da das Umfangsmaass, ein Stahlband, welches bei der Aufstellung der Walzen genommen wurde, auch jetzt noch dem Umfange entspricht. Der Hartguss war allerdings so hart, dass man behaupten könnte, er sei zu vorzüglich; denn an den Rändern zeigten sich kleine Abbröckelungen, die allerdings 25 Millim. an der schlimmsten Stelle nicht überstiegen. Wären die Kanten abgerundet gewesen, so würde dieser Uebelstand wahrscheinlich nicht eingetreten sein. Da die Walzen eine Gesammtbreite von 480 Millim. haben, so spielte diese Abbröckelung keine wesentliche Rolle und ist kein Hinderniss gewesen, so dass die Walzen bis zum Schluss in gutem Betriebe geblieben sind. Kaemp bemerkt hierzu, dass die Resultate noch mehr zu Gunsten der Walzen ausgefallen wären, wenn es möglich gewesen wäre, aus dem Aufschüttgut die gröberen Stücke zu entfernen, weil dann die Mahlwalzen noch ruhiger gearbeitet und eine grössere quantitative Leistung, auch mehr feinstes Mehl gegeben hätten. Die Balanciermaschine, welche ausschliesslich zum Betriebe der zu untersuchenden Maschinen diente, entwickelte in ihrer Maximalbeanspruchung 63 Indikator-Pferdekräfte und hierbei absorbirte die Transmission nicht weniger als 38 Pferdekr., so dass für die Zerkleinerung selbst weniger als 25 Pferdekr. verblieben. Kaemp hat nie grosse Zweifel über die Tauglichkeit von Walzenmehl gehegt, weil der Kollergang, wie er in den englischen Fabriken heute noch arbeitet, ja auch nur ein Walzwerk bildet, dessen eine Walze schon beträchtlich gross is, während die Bodenplatte als Gegenwalze von unendlich grossem Durchmesser aufzufassen ist. Beim Kollergang findet wenigstens, soweit die Kollersteine cylindrisch und nicht kegelförmig sind, neben der rollenden Bewegung auch eine schleifende Bewegung statt und ist die Intensität des Schleifens am innersten und äussersten Theil der Steine ein Maximum, in der Mitte gleich Null. Der Kollergang ist überhaupt besser als sein Ruf und würde wohl nicht so sehr in Misscredit gekommen sein, wenn man ihm nicht die ganze Zerkleinerungsarbeit aufgebürdet und damit Unmögliches zugetraut hätte. Die schlei-

fende Bewegung bei den Walzen für die Zerkleinerung des Cementes hätte er aus Gründen der Kraftersparniss gern vermieden, um so mehr, als die Wirkung des schleifenden Bewegens auf die Festigkeit des Cementes nahezu ohne Einfluss zu sein scheint. Er hat indess gefunden, dass ein praktischer Grund vorhanden ist, welcher für eine schleifende Bewegung, also für eine Differentialgeschwindigkeit der Walzen spricht, nd zwar nur, weil das auf letzteren Walzen erzeugte Mehl sich weicher nd so anfühlt, wie es gegenwärtig im Handel gewünscht wird. In der üneburger Fabrik sprang eine Walze von 300 Millim. Breite in der litte, rechtwinklig zur Achse, nachdem sie kaum 24 Stunden im Betrieb ar. Die Wandstärke betrug 70 Millim. und zeigte einen kerngesunden ruch, so dass die Erklärung für diesen Sprung wohl nur in vorhandener ussspannung zu finden sein wird. Die Walzen werden von Gruson Coquillen gegossen. Der innere Kern kann seine Wärme nicht abhren, während der äussere rasch erkaltet, und somit scheint eine Gusspannung erklärlich. Wer heutigen Tages glaubt, bei der Cementzerleinerung mit dieser oder jener Maschine allein und überall durchzuommen, der befindet sich im Irrthum. Eine einzelne Maschine thuts enigstens für eine geordnete Fabrikation jetzt nicht mehr, weder der teinbrecher allein, noch die Mörsermühle, auch nicht der Desintegrator, icht die Vapart'sche Schleudermühle, auch nicht die Walze, der ollergang oder der Luftschlemmapparat. Jede von den genannten laschinen hat ihren Werth, thut auch ihre Schuldigkeit, wenn man sie n der richtigen Stelle verwendet. Bei jetzigem Stande der Cementndustrie und bei den jetzigen Anforderungen auf quantitative wie quaitative Leistung, Kraftbedarf und Widerstandsfähigkeit der ganzen aschinellen Einrichtung bleibt kein anderer Ausweg, als die Zerkleierung allmählich und auf verschiedenen auf einander folgenden Maschinen uszuführen, so zwar dass für jede einzelne Maschine das Maximum ihrer Virkungsfähigkeit gesichert bleibt. In die Zerkleinerung greift wesentich hinein die Sortirung und sollte dieselbe viel weiter als bisher gerieben, vor Allem dahin ausgedehnt werden, dass die einzelnen auf einnder folgenden Zerkleinerungsmaschinen nur gleichmässiges und zwar ur solches Aufschüttgut erhalten, für das sie besonders geeignet sind. Es handelt sich durchaus nicht mehr um einzelne Zerkleinerungsmaschinen, ondern um eine systematische Behandlung der Zerkleinerung in Verbindung mit stetem Sortiren nach Korngrösse und sofortigem Abführen der fertigen Produkte. — Nach H. Delbrück tritt die Frage der Abnutzung der Walzen bei ihrer Anwendung zur Feinmüllerei in den Vordergrund. Nach seiner Erfahrung ist die Abnutzung von Gussstahl gegenüber dem Hartguss von Gruson eine bedeutend grössere. Die ganze Brauchbarkeit der Walzen für Feinmahlen beruht aber darauf, dass man ine womöglich minimale Abnutzung hat, da sich das Eisen fast nie leichmässig abnutzt, so dass schliesslich eine Riefelung eintreten und ann eine ganze Menge grobes Material unzerkleinert durch die Walzen indurchgehen wird.

Welche Mühlsteine sich am besten zum Mahlen des gebrannten Portlandcementes eignen, lässt sich nach Prüssing nicht bedingungslos beantworten, da die französischen Steine sowohl, wie die belgischen sehr verschiedenartig sind. In Vorwohle hat man seit Jahren beide Arten neben einander verwendet und im Anfang recht viel schlechte belgische Steine gehabt und deshalb den Champagner-Stein daneben beibehalten. Da aber sonst guter Champagner-Stein bei Abnutzung einer gleichen Steinmenge nur zwei Drittel so viel Cement mahlte von gleicher Feinheit und Härte wie guter Namur-Stein, wenn sie in ihren Leistungen sonst auch sich die Wage hielten, so ist man schliesslich wieder von dem Champagner-Stein abgegangen, zumal derselbe ausserdem theurer ist als der Namur-Stein. In Wagenladungen bezogen, stellt sich ein Champagner-Stein von 1500 Millim. Durchmesser und 450 Millim. Stärke auf etwa 415 Mark, während der Namur-Stein in gleicher Stärke nur 375 Mark kostet. In letzter Zeit sind auch Versuche mit dem Karpathen-Stein gemacht worden, nur stehen die Resultate noch nicht ganz fest; indessen scheint es, dass diese Steine hinter dem Namur-Steine nicht zurückbleiben. Sie stellen sich franco Vorwohle auf 390 Mark.

Ueber den Einfluss der Art der Zerkleinerung des Cementes auf die Bindekraft berichtet Tomei[1]). Es wurden 7 bis 800 Tonnen feiner Cementgries innig gemischt und davon ein Theil auf Mahlgängen von 1,308 Meter Durchmesser bei 110 Umgängen in der Minute vermahlen, der andere auf Mahlwalzen von Nagel und Kaemp in Hamburg zerdrückt. Die erstere Art war somit ein Beispiel für das Zerreiben, die zweite für das Zerdrücken des Cementes. Die Bindezeit war bei beiden Proben dieselbe, nämlich 2 Stunden, ebenso die Erwärmung beim Abbinden. Der Cement von den Mahlgängen zeigte einen Rückstand von 15,74 Proc. auf dem 900-Maschensieb und von 21,15 Proc. auf dem 5000-Maschensieb, zusammen also von 36,89 Proc. Die absolute Festigkeit betrug für reinen Cement nach 7 Tagen 30,1 Kilogrm. und nach 28 Tagen 33,8 Kilogrm. auf 1 Quadratcentim., für die Normalprobe mit 3 Th. Sand nach 7 Tagen 12,2 Kilogrm. und nach 28 Tagen 17,3 Kilogrm. Der von den Walzen erhaltene Cement hatte einen Rückstand von 13,63 Proc., auf dem 900-Maschensieb und von 23,44 Proc. auf dem 5000-Maschensieb, zusammen von 37,07 Proc., also fast dieselben Siebrückstände wie der Cement von den Mahlgängen. Die absolute Festigkeit des gewalzten Cementes betrug nach 7 Tagen 26,6 Kilogrm. und nach 28 Tagen 34,6 Kilogrm., für die Normalprobe mit 3 Th. Sand nach 7 Tagen 11,5 Kilogrm. und nach 28 Tagen 17,7 Kilogrm. Ein Unterschied der Festigkeit bei verschieden zerkleinertem Cemente von gleicher Feinheit und Bindezeit ist also nicht vorhanden. — Schiffner kann nur bestätigen, was er im vorigen

1) Verhandl. der 4. Generalversamml. des Vereins deutscher Cementfabrikanten am 3., 4. und 5. Februar 1881.

Jahre (vgl. Jahresb. 1880 S. 514) bereits erwähnte, dass bei demselben Cement die Zerkleinerung durch die Schleudermaschine gegenüber derjenigen auf Mahlgängen einen Unterschied in der Festigkeit ergiebt. Der auf der Schleudermaschine zerkleinerte Cement hat durchschnittlich eine 50 Proc. höhere Festigkeit als der von den Mahlgängen fallende. Die Versuche sind öfter wiederholt worden und jedesmal ist dieses Resultat bestätigt gefunden. Die damals gegebene Erklärung hält er auch jetzt noch für richtig, dass nämlich der durch Schleudermaschinen zerkleinerte Cement einen höheren Procentsatz an feinem Korn ergiebt. — H. Delbrück betont, dass gerade der Procentsatz des allerfeinsten Pulvers von grosser Bedeutung ist in Bezug auf die Festigkeit des Cementes mit Sandzusätzen. Wenn man die Proben nicht blos mit einem 5000-Maschensieb, sondern mit einem 10,000- oder gar einem 15,000-Maschensieb machen könnte, dann würde man dies noch auffallender sehen. In Züllchow wurden die Proben, um den Einfluss der feinsten Cementkörnchen beurtheilen zu können, in der Weise gemacht, dass man Mischungen von gewöhnlichem, schon sehr feinem Cement einerseits und andererseits von den allerfeinsten Staubkörnchen, welche durch die Sauggebläse in die Sammelröhre fortgetrieben werden, machte. Da zeigte sich bei procentualen Zusätzen auch die bedeutende Zunahme in der Festigkeit, welche die Sandproben durch feineres Cementkorn erfahren.

Ueber die Einwirkung der Luft auf den Cement berichtet Tomei in Fortsetzung seiner vorjährigen Versuche (vgl. Jahresbericht 1880 S. 512). Die Versuche wurden in ähnlicher Weise wie im vergangenen Jahre ausgeführt, indem der zu untersuchende Cement auf Blechtafeln ausgebreitet wurde, welche in einem verschlossenen Kasten derart angebracht waren, dass die zu untersuchende Luft- oder Gasart über die dünnen Cementschichten hinstreichen musste und eine möglichst grosse Angriffsfläche vorfand. Die Kohlensäure wurde aus möglichst reinem Kalkstein hergestellt, dann gewaschen und getrocknet. Die feuchte Luft wurde so erhalten, dass Luft erst durch Kalilauge und dann durch Kölbchen mit feuchter Baumwolle gedrückt wurde. Zu den Versuchen wurde ein schnell bindender Cement angewendet, der schon einige Wochen nach dem Brande gelagert hatte. Seine Zusammensetzung war ähnlich wie im vergangenen Jahre angegeben; nur hatte er 1,30 Proc. Kohlensäure und 0,45 Proc. Feuchtigkeit. Er band ab in 25 Minuten und zeigte eine Temperaturerhöhung von 8°. Der Cement war besonders mit dieser starken Temperaturerhöhung beim Binden ausgesucht, um die Einwirkung der einzelnen Luftbestandtheile auf die Temperaturverhältnisse recht deutlich hervortreten zu lassen. Am Schlusse der Versuchsreihen zeigte der Cement immer noch eine Bindezeit von 30 Minuten und eine Temperaturerhöhung von 7°. Da im vergangenen Jahre die Sandproben nur sehr geringe Unterschiede gezeigt hatten, so wurden in diesem Jahre nur Proben mit reinem Cemente angestellt. Alle Proben wurden den Normen entsprechend

auf undurchlässiger Unterlage hergestellt. Der Versuchscement zeig rein nach 7 Tagen 26,6 Kilogrm. und nach 28 Tagen 35,2 Kilogr auf 1 Quadratcentim. Nach 7tägiger Einwirkung der trockenen Kohle säure band derselbe Cement ab in 1 Stunde 15 Minuten. Die Temperat war auf 7° beim Binden herabgegangen. Die Festigkeit war annäher dieselbe wie bei dem angewendeten Cemente, nämlich nach 7 Tag 25,7 Kilogrm. und nach 28 Tagen 32,5 Kilogrm. auf 1 Quadratcenti Nach 14tägiger Einwirkung der trockenen Kohlensäure war der Geha der Kohlensäure im Cement auf 3,1 Proc. gestiegen. Die Bindeze betrug jetzt 5 Stunden und die Temperaturerhöhung beim Binden nur 3 Die Festigkeiten waren bedeutend zurückgegangen und zwar a 18,8 Kilogrm. nach 7 Tagen und 27,6 Kilogrm. nach 28 Tagen. E hatte also eine Verwitterung stattgefunden. Eigenthümlich war de Einfluss der Kohlensäure auf die Art des Abbindens. Der Cemen brauchte nach 7tägiger Einwirkung 4 Proc. Wasser mehr, als er vorhe brauchte, um einen gleich schlanken Mörtel zu geben. Ausserdem zeigte er nicht mehr dieselbe Erscheinung des gleichmässigen Abbinden sondern es bildete sich auf der Oberfläche des Cementkuchens eine Hau eine Erscheinung, welche Tomei bei seinen Untersuchungen über di Einwirkung schwefelsaurer Salze auch vielfach beobachtete. Nac 14tägiger Einwirkung der Kohlensäure bildete sich eine förmliche Krust auf dem Cementkuchen. Bei Einwirkung der feuchten Kohlensäur zeigten sich ebenfalls die soeben beschriebenen Erscheinungen, währen die Versuche mit feuchter Luft keine derartigen Krustenbildungen her vorbrachten. Es ist zu bemerken, dass der Cement selbst nach 14tägigen Ueberleiten der Feuchtigkeit, Luft oder Kohlensäure genau dasselb staubtrockene Pulver war wie vorher.

Nach 7tägigem Durchstreichen der feuchten Luft betrug die Bind zeit 1 Stunde 15 Minuten, die Temperaturerhöhung beim Abbinde nur 4°. Die Festigkeit war die des angewendeten Cementes, wenigster nahezu; sie betrug nach 7 Tagen 28,6 Kilogrm, nach 28 Tage 34,6 Kilogrm. Als das Durchstreichen der Luft 14 Tage fortgesetz wurde, betrug die Bindezeit 1 Stunde 50 Minuten, die Temperatu erhöhung beim Binden 3°, wobei sich jedoch die Festigkeit nicht ve mindert hatte, da sie nach 7 Tagen 26,8 Kilogrm. und nach 28 Tage 36,4 Kilogrm. betrug. Schon nach 7tägiger Einwirkung der feuchte Kohlensäure betrug bei einer Bindezeit von 1 Stunde 15 Minute und einer Temperaturerhöhung von 3° die Festigkeit nach 7 Tagen nu 21,3 Kilogrm. und nach 28 Tagen 25,0 Kilogrm. auf 1 Quadratcentim Nach 14tägiger Einwirkung der feuchten Kohlensäure zeigte der Cemen 5 Stunden Bindezeit und eine Temperaturerhöhung beim Binden von 3 Seine Festigkeit war jetzt nach 7 Tagen 18,8 Kilogrm. und nac 28 Tagen 24,7 Kilogrm. Die Feuchtigkeit hat somit den grössten Ein fluss auf die Temperaturverminderung, ohne in geringen Mengen au die Bindekraft des Cementes schädlich einzuwirken. Die Kohlensäur wirkte allein ebenfalls nur bei grossem Ueberschusse nachtheilig. Di

Kohlensäure aber, mit der wir es in der Praxis hauptsächlich haben, bewirkt selbst nach kurzer Zeit eine bedeutende Herab-ng der Festigkeit und dürfte in dem vereinten Angriff von keit und Kohlensäure der Hauptgrund des Verlagerns zu suchen Diese Untersuchungen führten unwillkürlich darauf, die Ein-anderer Gase auf den Cement in Betracht zu ziehen. Ein von 4 Stunden Bindezeit zeigte nun beim Ueberleiten von toff ein Zurückgehen dieser Bindezeit nach einem Durchleiten agen auf 2 Stunden und nach 14 Tagen auf $1^1/_2$ Stunde. Die Festigkeiten für reinen Cement betrugen für den Versuchs-26,6 Kilogrm., bei 7tägiger Einwirkung des Wasserstoffes logrm. und bei 14tägiger Einwirkung 21,6 Kilogrm. auf atcentim. Die Temperaturerhöhung war in allen 3 Fällen 2°. Delbrück glaubt, dass sehr hart gebrannte Cemente, welche n Anmachen eine geringe Temperaturerhöhung erfahren, viel-erschiedene Resultate von den eben mitgetheilten geben. — lly erwähnt die Volumenzunahme des trockenen, in Tonnen en Pulvers, durch welche die Bänder auf dem Lager platzen. r der Cement gebrannt ist, um so weniger wird ja der Fall ; aber bekanntlich ist der Grund nicht immer klar zu stellen. ist der Ansicht, dass diese Erscheinung auf eine Molecularum-les Cementes zurückzuführen ist.

lumenveränderungen, welche sowohl Mörtel, asteine durch die Einwirkung von Wasser und rleiden. Nach C. Schumann wurden in der Fabrik von rhoff in Amöneburg der Verwendungsweise des Cementes ent-d in erster Linie ein Cementsandmörtel, ausserdem aber auch Cement geprüft, da bei letzterem die Unterschiede im Ver-ffallender hervortreten. Die Resultate, welche beim Erhärten er erhalten wurden, sind in der Tabelle Seite 524 zusammen-Alle Cemente, mit alleiniger Ausnahme des stark gypshaltigen 8c haben die Probe auf Volumenbeständigkeit nach den Normen nen bestanden. Nach der Tabelle dehnen sich alle Cemente snahme um ein geringes aus, wenn sie im Wasser erhärten, und diese Ausdehnung am stärksten in der ersten Zeit der Erhärtung. grösser bei frischem Cement als bei abgelagertem, geringer bei hlenem als bei grobem Cement. Sie wird gesteigert durch Zu-Gyps zum Cement, nimmt bei Sandzusatz entsprechend ab und z. B. bei einem Mörtel aus 1 Cement und 3 Sand durchschnittlich Proc. der Ausdehnung des reinen Cementes. Da die Ausdehnung der grössten Festigkeitsentwicklung am stärksten ist und sich wie die Festigkeitszunahme über eine längere Zeit erstreckt — dann auch nur eine minimale ist — da ferner alle Cemente hnte Ausdehnung zeigen, so folgt daraus, dass der Erhärtungs-als eine Ursache derselben anzusehen ist. Es muss hervor-werden, dass hier unter „Ausdehnung“ stets nur die äussert

Cementsorte	Rückstand auf 900-Maschen in Procent	Bindezeit Minuten	Ein Prisma von 10 Centim. Länge und 5 Centim. Querschnitt verlängert sich, in Wasser gelegt, um Millimeter														Bemerkungen
			Reiner Cement							3 Theile Normalsand							
			Bis zu 1 Woche	Von 1—4 Wochen	Von 4—13 Wochen	Von 13—26 Wochen	Von 26—39 Wochen	Von 39—52 Wochen	Gesammt	Bis zu 1 Woche	Von 1—4 Wochen	Von 4—13 Wochen	Von 13—26 Wochen	Von 26—39 Wochen	Von 39—52 Wochen	Gesammt	
1	8,5	30	0,0471	0,0198	0,0140	0,0135	0,0186	0,0097	0,1227	0,0134	0,0040	0,0003	0,0050	0,0033	0,0057	0,0317	Alle Mörtel aus reinem Cement hatten gleiche Consistenz.
2	7,5	660	0,0141	0,0148	0,0081	0,0177	0,0107	0,0048	0,0702	0,0073	0,0013	0,0007	0	0,0007	0	0,0100	
3	10,7	35	0,0467	0,0450	0,0217	0,0341	0,0260	0,0132	0,1867	0,0172	0,0023	0,0006	0,0038	0,0033	0,0044	0,0316	Alle Cement-Sandmörtel wurden normengemäss eingeschlagen.
4	12,5	540	0,1217	0,0322	0,0173	0,0195	0,0080	0,0037	0,2024	0,0392	0,0047	0,0048	0,0020	0,0030	0,0037	0,0574	
5	0,7	600	0,0230	0,0177	0,0170	0,0170	0,0030	0,0130	0,0907	—	—	—	—	—	—	—	
6	5,2	35	0,0439	0,0415	0,0245	0,0226	0,0212	0,0115	0,1652	0,0094	0,0025	0	0,0011	0,0087	0	0,0217	
7	9,8	600	0,0140	0,0121	0,0041	0,0108	0,0089	0,0093	0,0592	0,0044	0,0040	0	0	0,0005	0,0028	0,0117	
8	9,8	20	0,0694	0,0437	0,0386	0,0278	0,0187	0,0150	0,2132	0,0164	0,0092	0,0061	0,0053	0,0019	0,0043	0,0432	
8a	9,8	210	0,0317	0,0299	0,0262	0,0229	0,0110	0,0055	0,1272	0,0117	0,0074	0,0037	0,0079	0,0035	0,0005	0,0347	Cement 8, 2 Jahre älter
8b	9,8	600	0,0966	0,0625	0,0335	0,0274	0,0154	0,0193	0,2547	0,0266	0,0150	0	0,0034	0,0029	0,0018	0,0497	Cement 8 mit 2% Gyps
8c	9,8	840	0,4131	1,0335	0,3122	0,0202	0,0100	0,0139	1,8029	0,1396	0,3035	0,0200	0,0024	0,0025	0,0039	0,4719	Cement 8 mit 5% Gyps
9	7,3	120	0,0428	0,0449	0,0313	0,0207	0,0080	0,0030	0,1507	0,0178	0,0124	0,0097	0,0048	0	0,0010	0,0457	
9a	7,3	420	0,0543	0,0499	0,0322	0,0198	0,0080	0,0030	0,1672	0,0168	0,0124	0,0027	0,0043	0,0030	0	0,0392	Cement 9 mit 1% Gyps
9b	7,3	600	0,1013	0,0424	0,0228	0,0267	0,0080	0,0030	0,2042	0,0259	0,0078	0,0062	0,0033	0,0030	0,0005	0,0467	Cement 9 mit 2% Gyps

geringe, allen Cementen gemeinsame Zunahme des Volumens zu verstehen ist, die mit dem sogenannten „Treiben“ des Cementes nichts zu thun hat. Lässt man Cementproben abwechselnd in Wasser und Luft erhärten, so findet nach jedesmaligem Einlegen in Wasser eine Ausdehnung, nach dem Verbringen aus Wasser in Luft eine Zusammenziehung statt und es lässt sich dieser Versuch mit gleichem Erfolg beliebig oft wiederholen. Dieses Verhalten tritt aber nicht nur bei frisch angefertigten Cementproben ein, sondern es lässt sich ebenso gut an Proben erkennen, welche schon Jahre lang erhärtet sind. Es bewirkt also auch das mechanische Eindringen des Wassers eine schwache Volumenvergrösserung und es ist wahrscheinlich, dass hierbei eine moleculare Veränderung der verkitteten Substanz vor sich geht. Wie sich die Cementmörtel verhalten, wenn sie in einem feuchten Raume oder im Freien erhärten, darüber sind Versuche im Gange. Aus denselben lässt sich bis jetzt ersehen, dass die Volumenveränderungen unter diesen Bedingungen noch geringer sind als bei den obigen Versuchen. Neuerdings ist die Untersuchung auf Volumenveränderungen auch auf andere Mörtel (aus Trass, Kalk u. dgl.) ausgedehnt und es lässt sich bis jetzt aus den vorgenommenen Versuchen erkennen, dass auch diese Mörtel ähnlichen Volumenveränderungen unterworfen sind wie Cementmörtel. Die Beobachtung, dass Cementprismen, selbst wenn sie schon lange Zeit erhärtet sind, bei jeder Durchtränkung mit Wasser eine Zunahme und beim Liegen an der Luft eine Verminderung ihres Volumens erfahren, führte darauf, auch künstliche und natürliche Bausteine unter gleichen Verhältnissen wie Cementmörtel auf ihre Volumenbeständigkeit zu prüfen. Es wurden daher aus verschiedenen Steinsorten Prismen von obiger Grösse geschnitten und diese ebenfalls dem abwechselnden Einfluss von Wasser und Luft ausgesetzt. Gleichzeitig wurden die Gewichte der trockenen und der in Wasser gelegten (äusserlich abgetrockneten) Steinprismen bestimmt, um dadurch ein Bild von der Dichtigkeit und Porosität der Steine zu erlangen. Die Tabelle S. 526 zeigt die erhaltenen Resultate (vgl. Jahresb. 1880 S. 507 u. 514).

Man ist im Allgemeinen gewöhnt, die Bausteine für ganz volumbeständig anzusehen. Aus den Zahlen der Tabelle ersieht man aber, dass alle untersuchten Steinsorten, wenn sie in Wasser gelegt wurden, sich mehr oder weniger ausgedehnt und bei darauf folgendem Trocknen an der Luft sich wieder zusammengezogen haben. Es kommt hierbei mehrfach vor, dass die Prismen unter das zuerst festgestellte Volumen zurückgehen. Dies hat offenbar darin seinen Grund, dass die Prismen bei der ersten Messung noch nicht den Grad der Trockenheit besassen, welchen sie später nach 2wöchentlichem Liegen an der Luft erreichten. Die beobachteten Volumenveränderungen sind nicht nur bei verschiedenen Steinsorten, sondern auch bei Steinen von derselben Art ziemlich verschieden. Bei einigen Steinsorten sind sie ganz gering, bei einigen anderen beträchtlich grösser und zum Theil nicht unwesentlich stärker als bei Cementmörtel. Die verschiedenen Sandsteinsorten zeigen unter

Nr.	Bezeichnung der Steine	Prismas Trocken	Prismas 2 Wochen im Wasser gelegen	Wasser-aufnahme	2 Wochen im Wasser dehnt aus (+)	2 Wochen an der Luft schwindet (—)	Bemerkungen
		Grm.	Grm.	Grm.	Millim.	Millim.	
1	Ziegelstein, leicht gebrannt, roth	—	—	—	+ 0,016	— 0,015	Die Steine Nr. 1 und 2 löcherig. Es ist deshalb die Angabe d. Gewichte, weil nicht maassgebend, unterblieben.
2	Desgl., scharf gebrannt, weiss	—	—	—	+ 0,010	— 0,009	
3	Desgl., „ „ „	84,20	96,70	12,50	+ 0,019	— 0,010	
4	Desgl., sehr hart gebrannt, schwarz (Oldbg. Klink.)	111,60	115,40	3,80	+ 0,006	— 0,008	
5	Sandstein, rother, Pfälzer, feinkörnig	104,83	115,43	10,60	+ 0,006	— 0,018	
6	Desgl., „ „ grobkörnig	107,03	115,25	8,22	+ 0,016	— 0,023	
7	Desgl., grüner, feinkörnig	107,11	115,37	8,26	+ 0,046	— 0,055	
8	Desgl., rother, feinkörnig, von Miltenberg a. M.	116,60	120,85	4,25	+ 0,050	— 0,050	
9	Desgl., „ sehr feinkörn. „ „ „	123,00	126,90	3,90	+ 0,206	— 0,178	
10	Kalkstein, weisser poröser, Lothringer	92,15	103,40	11,25	+ 0,004	— 0,008	Vorzugsweise zu Ornamenten benutzt.
11	Desgl., Lothringer Lias	110,78	118,83	8,05	+ 0,007	— 0,008	
12	Desgl., Litorinellenkalk von Bieberich	123,95	127,70	3,75	+ 0,011	— 0,009	
13	Desgl., dichter thonhalt. „ „	127,72	130,55	2,83	+ 0,026	— 0,026	
14	Granit	130,73	131,48	0,75	+ 0,006	— 0,015	
15	Basalt von Kirn a. d. Nahe	135,65	135,90	0,35	+ 0,041	— 0,050	
16	Desgl. „ Oberbrechen bei Limburg a. L.	145,04	145,25	0,21	+ 0,026	— 0,027	
17	Desgl. „ Steinheim bei Hanau	149,30	149,78	0,48	+ 0,048	— 0,050	
18	Desgl. „ Naurod bei Wiesbaden	155,13	155,34	0,21	+ 0,023	— 0,027	

sich eine gewisse Regelmässigkeit. Es nehmen nämlich die Volumenschwankungen ab, je poröser der Stein ist und der dichteste Sandstein Nr. 9 zeigt demgemäss die stärkste Ausdehnung im Wasser und die stärkste Zusammenziehung an der Luft. Dieselbe Regelmässigkeit lässt sich auch bei den untersuchten Kalksteinsorten unter sich erkennen. Eine besonders auffallende Erscheinung zeigten zwei der untersuchten Basalte Nr. 15 und 17, welche gleichzeitig eine verhältnissmässig starke Ausdehnung aufweisen. Dieselben liessen nämlich beim Abtrocknen an der Luft deutlich netzartige Zeichnungen (Haarrisse) erkennen, welche vor dem Einlegen in Wasser noch nicht beobachtet worden waren (vgl. Jahresb. 1880 S. 508). — Erwähnenswerth ist ferner noch, dass nach mehr als 2wöchentlichem Verbleiben im Wasser bei keiner der geprüften Steinsorten eine weitere Zunahme des Volumens stattfand und dass die Volumenschwankungen bei denselben Steinprismen wiederholt hervorgebracht wurden. Vergleicht man die Ausdehnung der Steine mit derjenigen von Cementsandmörtel in Tabelle S. 524 — reiner Cement kommt nicht in Betracht, da derselbe in der Praxis keine Verwendung findet — so ergiebt sich, dass mehrere der untersuchten Steine im Wasser sich stärker ausgedehnt haben, als Mörtel aus 1 Cement und 3 Sand. Der Sandstein Nr. 9 weist sogar eine 6mal grössere Ausdehnung auf, als im Durchschnitt bei Cementsandmörteln von normaler Beschaffenheit selbst nach einjähriger Erhärtung im Wasser gefunden wurde. Im Allgemeinen sind jedoch die Volumenveränderungen der Steine sowohl, als diejenigen des Mörtels so gering, dass dieselben für die Praxis kaum in Betracht kommen. — Schiffner bemerkt, dass er sowohl in Bezug auf reinen Cement, als auch für solchen mit Sandmischung die Mittheilungen von Schumann bestätigen könne, und fragt an, ob bei längerer Austrocknung an der Luft die Cementkörper ein geringeres Volumen zeigen als ursprünglich kurz nach der Anfertigung. Schumann erwiedert, dass ein Zurückgehen unter das anfänglich gemessene Volumen stattfände. Der Fall werde aber praktisch nicht oft vorkommen, da vorschriftlich der Cement immer nass gearbeitet werden soll.

Normenprüfung. Nach Goslich ist es bei Herstellung des Normalsandes nicht gleichgültig, mit welchen Sieben man den Sand herstellt, da bei derselben Maschenzahl die Drahtstärke eine grosse Rolle spielt. Die Oesterreicher haben für ihre Normativbestimmungen diesen Punkt nicht übersehen und für das 60-Maschensieb eine Drahtstärke von 0,22 Millim. und für das 120-Maschensieb 0,18 Millim. fetstgesetzt. Die Drahtstärke der Siebe, mit denen Aron und Seger den Sand herstellen, beträgt für das 60-Maschensieb 0,31 Millim., für das 120-Maschensieb 0,28 Millim. Wenn wir ferner einen rund gewaschenen Sand, also z. B. Seesand nehmen, so wird sich eine ganz andere Festigkeit bei den Proben zeigen, als wenn man aus dem Schutt des Granitbruches, aus haarscharfen Körnern bestehend, seinen Normalsand herstellt. Aus diesem zweiten Grund wird es auch nöthig sein, den Sand von einer Centralstelle zu beziehen (vgl. Jahresb. 1880 S. 511 u. 515).

Ein dritter Punkt, weshalb die Proben an verschiedenen Stellen verschieden ausfallen, ist darin zu suchen, dass die Herren in einer verschiedenen Zeit die Körper mittels des Schrotzulaufapparates reissen. So fand Goslich z. B. dieselbe Probe in 34 Secunden gerissen mit 19,1 Kilogrm., in 76 Secunden mit nur 18,1 Kilogrm. In England führt man die Belastung nicht wie hier üblich mit Schrot, sondern mit Wasser aus. Die Schrotbelastung ist ungenau, weil das Schrot bei verschiedener Körnergrösse nicht gleichmässig läuft. Ausserdem hat die Wasserbelastung die grosse Bequemlichkeit, dass man nicht erst zu wiegen braucht, sondern direkt an einem Wasserstandsrohr die ausgelaufenen Liter ablesen kann. In Züllchow ist dann gleich an der Scale angegeben, wieviel Kilogramm auf 1 Quadratcentim. der Probekörper getragen hat; die Rechnung fällt somit auch fort (vgl. Jahresber. 1879 S. 655). — Ein grosser Unterschied in den Festigkeitszahlen wird auch dadurch bedingt, dass die verschiedenen Probestationen die Körper verschieden einschlagen. Je länger man auf den Probekörper schlägt, desto mehr Material wird hineingedrückt, desto fester wird es also. Vergleichende Proben ergaben: gewöhnlich eingeschlagen 14,0, stark eingeschlagen 16,9, wobei der Probekörper des letztern 1,5 Grm. mehr wog als der des ersteren Versuches. — Die Wärme des Anmachewassers, bezieh. die Wärme des Wassers, worin die Körper erhärten, ist ohne nennenswerthen Einfluss. Nach 28 Tagen stellte sich ein Mehr von 1 Kilogrm. heraus bei einer Temperatur von 15° gegenüber einer Temperatur von 4°. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass man in der Regel nicht mit einem Wasser von 4° Versuche anstellen wird.

G. Dyckerhoff bemerkt, dass, wenn wir darin einig wären, die Probekörper stets in der Weise zu zerreissen, dass für die Secunde und 1 Quadratcentim. eine Mehrbelastung von 1 Kilogrm. gegeben werde, es allerdings gleichgültig ist, ob man mit Schrot oder Wasser belastet. In der Regel wird aber bei der Wasserbelastung mehr Zeit bis zum erfolgten Bruch erfordert und hierin liegt eine Fehlerquelle. Es fallen nämlich die Bruchgewichte um so niedriger aus, je grösser die zum Zerreissen aufgewendete Zeit ist. Es wäre daher vor Allem wünschenswerth, sich darüber zu einigen, wie rasch bei der Prüfung die Belastung der Proben vor sich gehen soll. — Nach Böhme muss der Sand auf seine Beschaffenheit vor der Verarbeitung bei der Prüfung scharf controlirt werden. Bei einer solchen Controle hat Böhme in einem Falle, wo er mit einer gleichzeitig mit ihm arbeitenden Fabrik differirte, etwa 15 Proc. zu Feines aus einem guten Normalsande herausgesiebt, weil der Sand in einem Fabrikgebäude stand, welches in einer belebten Strasse liegend bedeutenden Erschütterungen ausgesetzt war. Es ist klar, dass hier ein Aneinanderschleifen der kleinen Partikelchen eine Verfeinerung hervorbringen kann. — Gegenüber der Behauptung von Bauschinger, dass die Normenprüfung zu verwerfen sei, zeigt zunächst R. Dyckerhoff, dass Bauschinger gar nicht nach den Normen gearbeitet habe.

me bedauert, wenn die Normen so ohne Weiteres angegriffen wer-
da er sie für ein vorzügliches Verfahren hält. Es hat sich gezeigt,
die Normenprüfung, von sachverständiger Hand bewirkt, ganz
rordentlich übereinstimmende Resultate giebt. Trotz seiner lang-
gen Thätigkeit würde er sich nicht gestatten, ein von tüchtigen
männern aufgestelltes Verfahren kurzweg als falsch hinzustellen.
ommen bei der Prüfung so viel Umstände der sachverständigen
suchung in Betracht, dass man dieselbe nicht ungenügend vor-
eteten Hilfskräften übertragen darf.

Ueber den Einfluss des Zusatzes feinen Sandes und
rer feingepulverten Körper zu den Normencement-
en auf die Festigkeit der letzteren berichtet Goslich.
wei Jahren wurde festgestellt, dass grober Sand höhere Festigkeits-
n giebt als feiner. Die nachher vielfach wiederholten Versuche
dies bestätigt und die Thatsache ist auch richtig, wenn man nur
von gleicher Korngrösse verwendet, aber nicht, wenn ein grober
chter Sand genommen wird, da dieser höhere Zahlen giebt als der
in welchem die feinen Theile fehlen. Durch Versuche in Züllchow
stgestellt, dass es nicht nothwendig ist, dem groben einkörnigen
feinere Sandtheile zuzumischen, um die Dichtigkeit bezieh. Festig-
zu erhöhen, sondern dass auch andere indifferente Körper unter
änden dasselbe leisten. Bei Sandsorten verschiedener Korngrösse
eine Festigkeitserhöhung hauptsächlich bei hohen Sandzusätzen ein,
l wenn man ziemlich grob gemahlenen Cement nimmt, wie folgende
lle zeigt:

	Fein gemahlener Cement (4 Proc. Rückstand), gemischt mit 3 bezieh. 6 Theilen					
	a) Normalsand		b) $^2/_3$ Normalsand + $^1/_3$ Sand, welcher das 900-Sieb passirte		c) Roher Grubensand	
	1 : 3	1 : 6	1 : 3	1 : 6	1 : 3	1 : 6
7 Tagen	19,8	6,6	22,4	12,2	21,4	12,3
8 Tagen	23,4	9,8	27,2	16,5	27,0	17,9

	Grob gemahlener Cement (8 Proc. Rückstand), gemischt mit 3 bezieh. 6 Theilen					
	a) Normalsand		b) $^2/_3$ Normalsand + $^1/_3$ 900-Masch.-Sand		c) Roher Grubensand	
	1 : 3	1 : 6	1 : 3	1 : 6	1 : 3	1 : 6
Tagen	15,3	5,3	18,0	9,8	19,8	12,5
Tagen	20,0	8,5	21,0	13,2	24,2	16,6

Dass nicht blos feiner Sand die Hohlräume auszufüllen vermag, sondern dass dies auch andere Körper thun, hat Dyckerhoff (Jahresbericht 1880 S. 511) bereits erfahren, indem er zumal bei hohen Sandzusätzen, bei denen es viele Hohlräume auszufüllen giebt, mit Kalk eine Festigkeitserhöhung erhielt. Dies thut aber nicht blos der Kalk, bei welchem man immer noch chemische Wirkung vorraussetzen und sagen kann, der Aetzkalk, indem er sich allmälig in kohlensauren Kalk verwandelt, verkittet die Sandkörner, sondern auch der Zusatz verschiedener anderer Körper. Eine ganz auffällige Erhöhung bewirkt ein Zusatz von Ultramarin (vgl. Jahresb. 1880 S. 518).

Nach Liewen ist in Petersburg vom Ministerium der Wasser- und Wegebauten eine Versuchsstation eröffnet. Die Normen sind abweichend von den deutschen und ohne Hinzuziehung der Cementfabrikanten aufgestellt und haben daher ganz absurde Resultate ergeben. Es werden meist Parallelproben mit zwei Sandsorten auf dem 120- und 240-Maschensieb angestellt. Es kommen zum grossen Theil noch ziemlich rasch bindende Cemente auf den Petersburger Markt, weil das russische Publikum für diese noch immer eine Vorliebe hat. Dabei hat sich ergeben, dass bei dem Wassergehalt von 12,5 Proc. des Mörtels ein grober Sand bessere Resultate ergiebt als der feinere und zwar im Verhältniss der Feinheit; dagegen kommt man bei langsam bindendem Cement, welcher mit derselben Wassermenge angerührt wird, zu dem Resultat, dass Proben mit feinem Sande bedeutend höhere Festigkeit liefern als mit grobem Sande. Langsam bindende Cemente gaben mit Sand vom 120-Maschensieb 8,5 Kilogramm, mit feinem Sande 17 Kilogramm für 1 Quadratcentim. Je feiner der Sand ist, desto mehr Wasser ist nöthig zum Anmachen der Form; dies dürfte dafür sprechen, dass die Wassermenge sehr wesentlich die Festigkeit bedingt (vgl. S. 535).

Die Angabe von Erdmenger, dass die Zukunft der Cementfabrikation darin liegen werde, dass man den Cement in geringem Verhältniss mit ganz feinem Sande mische und diese Mischung zu grobem Schotter hinzusetze, ist nach H. Delbrück in so fern nicht richtig, weil hierbei die Zwischenglieder, die zu möglichster Ausfüllung der Hohlräume nothwendig sind, fehlen. Er glaubt, dass es sich hier um eine einfache Adhäsionserscheinung handelt und dass durch diese feinsten Körper nur eine grössere Oberflächenanziehung geschaffen wird und dadurch eine grössere Dichtigkeit und Festigkeit. Wir wissen, dass wir die grössten Festigkeiten dadurch bekommen haben, dass wir den groben Granitstein in möglichster Aufeinanderfolge bis zu immer feinerem Korn verwendeten. Wir würden vielleicht die höchsten Festigkeiten erhalten, wenn es einen Sand gäbe, der so fein ist, wie z. B. Ultramarin als Pulver zu erhalten ist.

Bei dem Apparate zur Bestimmung der Zugfestigkeit des Cementes von W. Kraft[1]), welchen Fig. 101 in $^1/_8$ natürlicher

1) Wochenschrift des österr. Architekten- u. Ingenieur-Ver. 1881 p. 9.

Grösse zeigt, befinden sich auf einem Brett B, welches auf einer Holzplatte p festgeschraubt ist, zwei Schlitten s_1 und s_2. Zur Aufnahme der entsprechend geformten Zangen, z_1 und z_2, zwischen welche der Probekörper C eingespannt wird, dienen zwei kreisrunde Bolzen, welche, an dem Schlitten befindlich, in der Zeichnung durch die Riegel r_1 und r_2

Fig. 101.



gedeckt erscheinen. Der Schlitten s_2 trägt nebstdem noch einen solchen Bolzen (durch den Riegel r_3 gedeckt); dieser und der unter dem Riegel r_4 befindliche Bolzen haben die Lage des Feder-Dynamometers D zu fixiren, welches in den Apparat im Verwendungsfalle eingespannt wird. Während der Zeiger ζ_1 nach Maassgabe der Spannung der Feder auf der bis 140 Kilogrm. reichenden Theilung spielt, ist der Zeiger ζ_2 lose auf der Achse und wird durch den bei σ angebrachten Stift vom ersten Zeiger geschoben. Wenn auch die Zugkraft zu wirken aufhört und in Folge dessen der Zeiger ζ_1 zurückschnellt, bleibt ζ_2 an der dieser Zugkraft entsprechenden Stelle stehen und gestattet auf diese Weise, dass die ausgeübte Zugkraft nachträglich abgelesen werde. Auf den Schlitten s_1 wirkt die Schraube S, welche bei m ihre Mutter hat, und ein fünffaches Gewinde besitzt. Die Zugkraft wird durch die Zange z_1 auf den Probekörper C, durch die Zange z_2 auf den zweiten Schlitten s_2 und von diesem auf das Dynamometer D übertragen. Soll das Dynamometer richtige Angaben liefern, so muss, abgesehen von der Richtigkeit der Theilung, die Zugkraft axial wirken und der Probekörper selbst auch axial eingespannt sein, und der ganze auf den Probekörper ausgeübte Zug durch den Schlitten s_2 übertragen werden. Zu diesem Ende ist derselbe folgendermaassen gelagert: Während der Schlitten s_1 eine schwalbenschwanzförmige Führung hat, ruht der Schlitten s_2 auf den sorgfältig gehobelten und polirten Gleitflächen des prismatischen Bettes so auf, dass zwischen seinen nach unten zu breiter werdenden Backen b_1 und b_2 und dem Bette je ein Zwischenraum entsteht, der durch die Keile k_1 und k_2 ausgefüllt werden kann, wenn mittels eines Excenters, das durch den Handgriff h zu bewegen ist, und an welchem diese Keile sich befinden, diese nach oben gepresst werden. Der Probekörper C

wird, nachdem die hölzerne Unterlagsplatte *u* eingeschoben ist, in die Zangen *z* eingelegt; gleichzeitig werden durch Bewegen des Handgriffes *h* nach links die Keile *k* zwischen die Backen *b* und das Bett eingepresst. Dadurch erhält der Schlitten s_2 die axiale Stellung. Wird die Schraube *S* ein wenig gedreht, so dass der Probekörper gerade durch die Zangen gehalten wird, so können jetzt die Unterlagsplatte *u* entfernt und die Keile *k* durch das Excenter ausgelöst werden. Auf diese Weise gleitet also der Schlitten s_2 auf dem sorgfältig polirten Bett mit einer praktisch verschwindenden Reibung axial und ist auch der Probekörper so eingespannt. Der Zeiger ζ_1 schiebt beim Anziehen der Schraube *S* den Zeiger ζ_2 vor. Ist die Trennung des Probekörpers erfolgt, so schnellt der Schlitten s_2 zurück und wird dieser Stoss durch einen Kautschukpolster aufgefangen. Der Stand des Zeigers ζ_2 giebt endlich die Grösse des Zuges im Momente der Trennung, also die auf den betreffenden Querschnitt ausgeübte Zugkraft in Kilogrm. an. Was diesen Apparat besonders empfehlenswerth erscheinen lässt, das ist die Möglichkeit, sich jederzeit und ohne viele Mühe von seiner Richtigkeit überzeugen zu können. Werden nämlich die Riegel r_3 und r_4 nach Lüftung der Schrauben σ_3 und σ_4 weit genug ausgelöst, so kann das Dynamometer herausgenommen und die Richtigkeit der Scale durch Anhängen von Gewichten untersucht werden.

Zur Prüfung des Cementes bringt W. Michaelis in Berlin (D. R. P. Nr. 13,808) die in gewöhnlicher Weise angemachten Cementproben in einen dampfdichten Apparat und behandelt sie unter Hochdruck bei 140 bis 180°. — L. Erdmenger[1]) hat bezügliche Versuche mit Drücken von 10 bis 35 Atmosphären ausgeführt. Darnach kann reiner Cement in jedem Falle zurückgedrückt werden, mag er noch so lange erhärtet sein. Allerdings widerstehen einzelne vorzügliche Cemente sehr kräftig und brauchen zur Herabminderung eines hohen anhaltenden Druckes. So z. B. zerrissen Probekörper aus reinem Cement, die 14 Monate im Wasser erhärtet waren, direkt aus dem Wasser erst bei 64 Kilogrm. Nachdem sie 30 Stunden im Dampfdruckapparat gewesen waren, betrug die Festigkeit nur noch 47 Kilogrm., nach weiteren 30 Stunden noch 35 Kilogrm., wieder nach 30 Stunden noch 23 Kilogrm. u. s. f. Andere Cemente werden sehr bald viel tiefer herabgedrückt, bei der obigen Dauer fast stets auf Null. Noch andere, und darunter als gut bekannte Marken, erreichen den Nullpunkt viel eher, fangen dann an, treibensrissig zu werden, quellen wohl auch oder zerkochen ganz zu Brei. Es zeigt sich schon hier der Umstand, dass durch diese Probe oft Cemente einander näher treten, die man nach gewöhnlicher Prüfung an Qualität weit auseinanderstehend vermuthet, wogegen für gleich hoch bezüglich der Festigkeit geschätzte Sorten zuweilen schon nach ein- oder zweimaliger Einwirkung auf den Nullpunkt herabsinken. Nähme man lediglich Kalkhydrosilicat im erhärtenden

1) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 201, 210 und 221.

Cement an, so liesse sich diese offenbar durch freien Kalk (vgl. Jahresbericht 1880 S. 499) herbeigeführte Rückstauung der Festigkeit gar nicht begreifen. Nach der Schwierigkeit des Zurückdrückens der Festigkeit bereits lange erhärteter reiner Proben könnte man immerhin noch leichter eine Gütescala aufstellen als beim Prüfen in bezeichneter Weise kurz nach dem Anmachen. Verf. hat übrigens im Allgemeinen die Proben weder rein noch mit Sand sogleich nach dem Anfertigen der Hochdruckwirkung ausgesetzt, weil man nach dieser kurzen Frist zu leicht die Proben beschädigen kann, und so leicht fehlerhafte Resultate herbeiführt. Er gab die Proben vielmehr meist erst nach 12 bis 36-stündiger Erhärtung in den Apparat und verkürzte dafür lieber die Zeit durch Anwendung höheren Druckes. In dieser Weise noch frisch der Heisswassereinwirkung ausgesetzt, lassen sich viele durchaus sonst ganz gute und selbst für vorzüglich zu haltende Cemente auf einer ganz niederen Festigkeitsgrenze festhalten, bez. sogar zum mehr oder weniger gelinden Treiben bringen. Andere steigen jedoch sogleich in der Festigkeit und übertreffen da die Probekörper, die gleichartig direkt aus dem Wasser gebrochen werden. Allein schon nach einigen Tagen werden sie von den Wasserproben überholt. Folgende Beispiele rühren von einem als vorzüglich bekannten Cement her:

1 Tag an Luft,	1 Tag in	Apparat,	also Gesammtalter	2 Tage	= 22,3	Kil. absol. Festgk.
1 „	1 „	Wasser,	„	2 „	= 15,9	„ „
1 „	2 „	Apparat,	„	3 „	= 17,8	„ „
1 „	2 „	Wasser,	„	3 „	= 21,0	„ „
1 „	3 „	Apparat,	„	4 „	= 12,1	„ „
1 „	3 „	Wasser,	„	4 „	= 28,0	„ „

Die Proben, direkt aus dem Wasser genommen, steigen mithin mit jedem Tage, während die aus dem Apparat mit jedem Tage fallen. Nach 2 Wochen hatten die direkt dem Wasser entnommenen Proben 39,8 Kilogrm. Wurden sie nun dem Apparat übergeben, so sank nach bereits 10stündiger Einwirkung die Festigkeit auf 31,5 Kilogrm. Es wurde die obige kleine Tabelle bereits mit 1tägiger Einwirkung des Heisswassers begonnen, wo die Festigkeiten schon im Heruntergehen waren; sie betrugen nämlich nach 9stündiger Hochdruckdampfeinwirkung noch 28,5 Kilogrm., nach 18 Stunden 24,5 Kilogrm., woran sich dann, wie in der Tabelle angeführt, nach 24 Stunden 22,8 Kilogrm. anschliessen. Auffallend ist der Einfluss von Magnesia in den Cementen bei der in Rede stehenden Behandlung. Proben aus reichlich Magnesia enthaltenden Cementen zerkochen, selbst wenn sie noch so alt sind. Nimmt man nun an, dass das sich bildende Magnesiahydrat sich dehne und so das Zerbersten herbeiführe, so ist doch andererseits wiederum auffällig, dass mit ziemlichen Mengen Gyps oder anderen Salzen versetzte Cemente keine Einwirkung zeigen, sobald der Cement selbst nicht ein von Haus aus treibender war. War die Festigkeit des Cements durch den Zusatz erhöht worden, so kehrt sogar meist auch nach dem Aussetzen im Apparat die höhere Festigkeit des versetzten Cements

wieder, d. i. bei reinem Cement, bei Sandzusatz hingegen verhält es sich etwas anders, die Festigkeit stellt sich da fast immer ziemlich genau gleich. Man kann nun allerdings das ungünstigere Verhalten des erhebliche Mengen Magnesia enthaltenden Cements damit zu erklären suchen, dass man darauf hinweist, dass ja verlangsamende Substanzen doch immerhin nur in viel geringeren Mengen zugegeben werden, als unter Umständen Magnesia vorhanden ist. Gleichwohl würde man sehr Unrecht thun, den magnesiahaltigen Cement lediglich nach dieser Probe taxiren zu wollen, da er dann hinter viele Cemente zurückgestellt werden müsste, während er solche nicht selten thatsächlich überragen kann. Ferner zerkochten von einem Cemente sämmtliche reine Proben in mehr oder wenig kurzer Zeit, während er auf nassem Wege sorgfältigst fabricirt, also durch Schlämmen erzeugt wird, keine Magnesia enthält und in Bezug auf möglichstes Freisein von Haarrissen meist als ein viele Cemente übertreffendes Muster gedient hat. Man kann nun bei den angeführten Beispielen, wo der Cement, selbst frisch dem Apparate ausgesetzt, immer noch leidliche Festigkeit zeigte, sich nicht oder nur schwer auf Null oder ganz geringe Festigkeitsgrade herabdrücken liess, schliessen, dass auch die Sandfestigkeit Widerstand zeigen wird, und zwar einen ganz erheblich höheren als der reine Cement, ja einen eben dermaassen gesteigerten, dass die Michaelis'sche Anforderung der Schnellprüfbarkeit des Cements damit gegeben wäre. Aus gutem Verhalten des reinen Cements kann man demnach auch auf gutes bez. bestes Verhalten mit Sand schliessen. Dagegen lässt die ganze Reihe der mehr oder weniger leicht auf Null oder annähernd Null herabdrückbaren Cemente bezüglich der Qualitätsreihenfolge, die sie dann mit 3 Th. Sand einnehmen werden, gar keine genügend sichere Schlussfolgerung zu. Bei der Hochdruckdampfprobe treten Cemente einander näher, die sonst ferner von einander stehen, namentlich nähern sich einzelne gute, raschbindende Cemente bei der Prüfung mit 3 Th. Sand den besten langsambindenden, während sie auf kaltem Wege geprüft immerhin merklich dahinter zurückbleiben. So gab z. B. bei 150 Grm. Trockensubstanz für die Achtform, der rasche Cement mit 3 Th. Sand nach 60stündiger Einwirkung des Hochdrucks 32,4 Kilogrm., der bereits erwähnte sehr gute langsambindende Cement 35,8 Kilogrm. Dagegen waren direkt aus kaltem Wasser nach 100 Tagen die Festigkeiten 18,3 Kilogrm. und 31,7 Kilogrm. Bei der Prüfung mit Hochdruckdampf beträgt die Differenz 3,4 Kilogrm., im gewöhnlichen Wege 13,4 Kilogrm., also gerade 10 Kilogrm. Hingegen zeigte ein anderer Cement, der rein bei der Heissprüfung bis auf Null heruntergedrückt wurde und sogar beginnende Zerstörung an seiner Oberfläche erkennen liess, 39,8 Kilogrm. mit 3 Sand. Diese Proben waren alle mit einem dem Normalsande nachstehenden Sande angefertigt. Mit Normensand stellten sich die Festigkeiten heiss bei den 3 erwähnten Cementen auf 24,8 Kilogrm., 36,7 Kilogrm. und 44,2 Kilogrm. Kalt gab dieser letzte Cement mit dem ersteren Sande nur 24,6 Kilogrm., stand also zwischen den andern

iden Sorten in diesem Falle, während er sie heiss überragte. Zur leinigen entscheidenden Prüfung des Cementes ist daher dieses Verhren noch nicht geeignet, dürfte sich aber zu Vergleichen namentlich ir Cementfabriken empfehlen.

W. Ritter[1]) berichtet über die Arbeiten einer Commission zur ufstellung einer für russische Verhältnisse passenden Cementprüfung. zwischen sind am 23. August 1881 vom Wegbauminister folgende ormen für einheitliche Lieferung und Prüfung von ortlandcement in Russland genehmigt (vgl. S. 530):

1. Für die Fässer, in welchen der Portlandcement für Bauarbeiten liefert wird, ist ein einheitliches Gewicht von 180 Kilogrm. oder Pud brutto und 170 Kilogrm. oder $10^1/_3$ Pud netto wünschenswerth. ie Fässer sollen die Firma der betreffenden Fabrik und die Bezeichng des Brutto- und Nettogewichts tragen. Gewichtsverlust durch ransport oder Ungleichheit der Füllung der Fässer wird bis auf 2 Proc. gelassen. Der Verkauf des Cements in Säcken wird durch diese Bemmung nicht ausgeschlossen; auf denselben sind ebenfalls die Firma r Fabrik und das Bruttogewicht zu bezeichnen, wobei das Gewicht r Säcke zu 60 Kilogrm. oder zu $3^2/_3$ Pud brutto (gleich $^1/_3$ des Gechts eines Fasses) empfohlen wird.

2. Portlandcement, der für Bauarbeiten erzeugt wird, soll seiner ichteren und zuverlässigeren Verarbeitung und seiner höheren Bindeaft wegen immer langsambindend sein. Als langsambindend wird der ement angesehen, welcher nicht vor $^3/_4$ Stunden abbindet. Da das bbinden des Cementes desto langsamer vor sich geht, je niedriger die emperatur ist, so sollen die Versuche, um zu übereinstimmenden Reltaten zu gelangen, bei einer mittleren Temperatur des Wassers und r Luft von etwa 15 bis 18° vorgenommen werden. Während des bbindens des langsambindenden Cements erhöht sich die Temperatur wesentlich; der raschbindende Cement kann dagegen eine merkliche emperaturerhöhung aufweisen. Um die Bindezeit eines Cements zu mitteln, bildet man aus reinem Cement auf einer Glasplatte einen uchen, der nach Verlauf der obengenannten Zeit so weit erstarren ll, dass er einem leichten Druck mit dem Fingernagel widersteht, oder s Wasser bei leichtem Reiben der Oberfläche des Kuchens nicht herrtritt.

3. Ein auf Glas ausgegossener Kuchen von reinem Cement, nach m Abbinden unter Wasser gelegt, darf sogar nach Verlauf einer ngeren Zeit (28 Tage) keine Verkrümmungen oder Kantenrisse zeigen.

4. Portlandcement soll so fein als möglich gemahlen sein; auf dem iebe mit 900 Maschen f. d. Quadratcentim. darf keinenfalls mehr als) Proc. Rückstand bleiben.

5. Die Bindekraft von Portlandcement wird durch Prüfung auf gfestigkeit eines Mörtels aus Cement und Sand nach 7 und 28 Tagen,

1) Riga'sche Industrie-Zeit. 1881; Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 249, 373.

sowie des reinen Cements nach 7 Tagen bestimmt. Die Prüfungen sollen an Probekörpern von gleicher Gestalt und gleichem Querschnitt und nach einheitlicher Methode stattfinden. Für die Prüfungen wird Normalsand, den man aus dem reingewaschenen, natürlichen Quarzsand durch Absieben mittels bestimmter Siebe gewinnt, verwendet. Die Probestücke sollen einen Bruchquerschnitt von 5 Quadratcentim. haben. Alle Bestandtheile zur Bereitung der Probestücke sind dem Gewichte nach zu nehmen.

6. Eine Mischung von 1 Gewichtstheil Cement und 3 Gewichtstheilen Sand soll nach 28 Tagen eine Minimal-Zugfestigkeit von 8 Kilogrm. f. d. Quadratcentimeter (oder 3,15 Pud f. d. Quadratzoll) besitzen. Zur Herstellung des Normalsandes wird der natürliche Sand mittels dreier Siebe von 64, 121 und 225 Maschen f. d. Quadratcentimeter abgesiebt, indem man die Theile, welche auf dem Siebe von 64 Maschen bleiben, und diejenigen, welche durch das Sieb von 225 Maschen gehen, beseitigt und die Rückstände auf den Sieben von 121 und 225 Maschen zu gleichen Theilen vermischt; diese Mischung bildet den Normalsand. Der Wasserzusatz wird mit 12,5 Proc. des Gewichts der Trockensubstanz oder mit 50 Proc. des Gewichts des Cements bestimmt, insofern nicht ein Fabrikant ein anderes, von ihm angegebenes Verhältniss für sein Produkt empfiehlt. Zur Controle der gleichmässigen Beschaffenheit der einzelnen Lieferungen des Cements von einer und derselben Fabrik wird auch eine Prüfung des reinen Cements vorgenommen. Bei der Auswahl der Cemente für die Bauarbeiten giebt man derjenigen Firma den Vorzug, deren Produkt unter sonst gleichen Bedingungen bei der Prüfung des reinen Cements nach 7 Tagen eine grössere Zugfestigkeit zeigt. Die Zugfestigkeit des reinen Cements soll nach 7 Tagen nicht weniger als 21 bis 25 Kilogrm. f. d. Quadratcentimeter (8,27 bis 9,85 Pud f. d. Quadratzoll) betragen, und zwar unter Zusatz von $^1/_3$ Gewichtsth. Wasser und bei Anwendung der Absaugungsmethode. Die Probekörper müssen die ersten 24 Stunden an der Luft, von da ab bis unmittelbar vor der Prüfung unter Wasser gehalten werden. Wenn der betreffende Cement zum ersten Mal geprüft wird, sind der Prüfung 10 Probekörper, bei einer bekannten Firma dagegen mindestens 5 Probekörper zu unterziehen. Bei der Prüfung eines Cements im Laboratorium bestimmt man neben der 28tägigen Festigkeit gleichzeitig auch 7tägige und ermittelt das Verhältniss der Festigkeit nach 7 Tagen zur Festigkeit nach 28 Tagen, was für spätere Controlprüfungen nothwendig ist. Von einem Mörtel, dessen Festigkeit nach 28 Tagen 8 Kilogrm. f. d. Quadratcentimeter beträgt, kann man nach 7 Tagen als Minimum 5 Kilogrm. f. d. Quadratcentimeter erwarten.

7. Alle obengenannten Prüfungen bestimmen die normalen Eigenschaften des Cementes einer gewissen Firma. Soll der Cement einer bereits bekannten Firma einer Control-Prüfung unterzogen werden, so bestimmt man zur Beschleunigung (besonders auf der Baustelle):

a) Die Bindezeit,

b) die Volumenbeständigkeit, d. h. die Eigenschaft des aus reinem ment hergestellten Kuchens, nach 7 Tagen keine Verkrümmungen ler Kantenrisse zu zeigen,

c) die Feinheit der Mahlung des Cements,

d) die Zugfestigkeit nach 7 Tagen, wobei sowohl der Mörtel, als ch der reine Cement geprüft wird. Die Festigkeit der Mischung von Gewichtstheil Cement und 3 Gewichtstheilen Normalsand soll nach Tagen nicht weniger als 6 Kilogrm. f. d. Quadratcentimeter (2,36 Pud d. Quadratzoll) betragen. Im Falle der Cement von den 4 Punkten bis d der Controlprüfung nur den Punkt d) nicht befriedigt, so kann Probe bis auf 28 Tage ausgedehnt werden, indem sie alsdann den 7 gestellten Forderungen entsprechen muss.

Erklärungen zu den Resolutionen.

Zu 1. Die durch die Normen vorgeschriebene Einführung eines einheithen Gewichts der Fässer liegt im Interesse der Consumenten hauptsächlich shalb, weil der Preis des Cements gewöhnlich pro Fass bestimmt wird. Das tgesetzte Gewicht des Fasses von 180 Kilogrm. = 400 engl. Pfund = 11 Pud tspricht am meisten dem im internationalen Verkehr geltenden Gewicht. n Cement für Bauarbeiten in Säcken zu liefern, wird als unbequem beichnet, ausgenommen wenn der Cement am Orte seiner Fabrikation oder an ustellen, auf welche er bequem geliefert werden kann, verbraucht wird.

Zu 2. Es liegt in der Hand der Fabrik, Cement mit bestimmter Bindeit zu produciren, da dieselbe hauptsächlich von der Wahl der Bestandtheile d dem Gange des Brennens abhängt. Um die Bindezeit eines Cements zu mitteln, rührt man den reinen Cement mit Wasser zu einem steifen Brei an d bildet auf einer Glasplatte einen 1,5 Centim. dicken, nach den Rändern hin nn auslaufenden Kuchen, wobei das Gewicht des verwendeten Wassers $^1/_3$ des mentgewichts betragen soll. Der in einer halben Stunde bindende Cement nn zwar schon die Eigenschaften eines langsam bindenden Cements besitzen; es jedoch schwierig ist, den Moment des Abbindens genau zu ermitteln, und in Aussicht genommen ist, nach Verlauf der für die Normen festgesetzten obejahre die Bindezeit auf eine ganze Stunde festzusetzen, so wird dieselbe cht unter $^3/_4$ Stunden angenommen. Bei Angabe der Bindezeit ist zugleich notiren, wie lange der Cement auf Lager gelegen hat. Durch die genannte esolution wird die Aufnahme eines Cements, der alle übrigen Resolutionen r Normen befriedigt, dessen Bindezeit dagegen weniger als $^3/_4$ Stunden, doch keinenfalls weniger als eine halbe Stunde beträgt, nicht ausgeschlossen.

Zu 3. Kantenrisse im Kuchen und Verkrümmungen bezeugen eine unleichzeitige Bildung der Silicate im Cementmörtel, sowie das Vorhandensein n freiem Kalke, was eine Abnahme der Festigkeit des schon abgebundenen ements zur Folge hat. Bei dieser Probe wird der zur Bestimmung der Bindeit angefertigte Kuchen sammt der Glasplatte 1 Stunde nach dem Abbinden nter Wasser gebracht. Der genannte Mangel kann sich schon 7 Tage nach m Anmachen äussern. Portlandcement, der sich schon über 1,5 bis 2 Monate hne Zutritt von Feuchtigkeit im Lager befindet, ist dem eben bereiteten, ischen vorzuziehen. Zu gleichem Zwecke kann noch folgende Probe dienen: er Kuchen aus reinem Cement wird, in gleicher Weise wie oben auf einem it Wasser getränkten, äusserlich aber wieder abgetrockneten Ziegel zureitet. Dieser Kuchen, nach dem Abbinden unter Wasser gelegt, soll sich m Steine nicht ablösen und auch keine Risse und Verkrümmungen zeigen.

Zu 4. Da Cement fast nur mit Sand, in vielen Fällen sogar mit hohem ndzusatz verarbeitet wird, die Festigkeit eines Mörtels aber um so grösser t, je feiner der dazu verwendete Cement gemahlen war, so ist die feine ahlung des Cements von nicht zu unterschätzendem Werth. Die im Labo-

ratorium des Kaiserlichen Wegebau-Ingenieur-Instituts in St. Petersburg vorgenommenen Mahlungen von russischen und ausländischen Cementen haben gezeigt, dass man bei dem gegenwärtigen Zustande der Cementfabrikation einen Maximal-Rückstand von 20 Proc. auf dem Siebe von 900 Maschen für den Quadratcentimeter entschieden fordern kann, da die guten Cemente grösstentheils nicht über 15 Proc. Rückstand geben.

Zu 5. Als beste Probe für Portlandcement dient seine Prüfung durch mechanische Kräfte. Obgleich in der Praxis Portlandcement fast nur auf Druckfestigkeit in Anspruch genommen wird, so wird doch wegen der Kostspieligkeit der zur Prüfung auf Druck dienenden Apparate und wegen der schwierigen Ausführbarkeit von Druckproben die Prüfung auf Zugfestigkeit vorgezogen, um so mehr, als ein fast bestimmtes Verhältniss zwischen der Zug- und der Druckfestigkeit (etwa $^1/_7$—$^1/_8$) existirt.

Zu 6. Obgleich die Qualität des Cementmörtels sowohl von den Eigenschaften des Cements, als auch von seiner Mahlung abhängt, so muss doch die Festigkeit der Mischung aus Cement und Sand als entscheidend gelten, da die Festigkeit des reinen Cements nicht gestattet, ein richtiges Urtheil über die Bindekraft des Cementmörtels zu fällen. Am geeignetsten ist es, bei solchen Prüfungen einen hohen Sandzusatz, namentlich 3 Gewichtstheile Normalsand auf 1 Gewichtstheil Cement, zu nehmen. Die 7-Tags-Probe der Mischung mit Sand giebt noch kein bestimmtes Urtheil über die Bindekraft des Cements, da es geschehen kann, dass Cemente, die nach 7 Tagen eine geringere Festigkeit als andere Cemente besitzen, diese nach 28 Tagen an Festigkeit übertreffen. Die vorgeschriebene Prüfung auch des reinen Cements soll die Fabrikanten zur Produktion einer möglichst guten Waare veranlassen, da sich herausgestellt hat, dass man die Bindekraft von relativ schlechteren Cementen durch feinere Mahlung erhöhen kann, was nicht rationell ist. Den für eine Reihe von Proben vorbereiteten Normalsand muss man zeitweise neu absieben. Das Wasser, in welchem sich die Probestücke bis zum Moment der Prüfung befinden, ist öfters zu wechseln.

Zu 7. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es bei Control-Prüfungen nicht genügend ist, nur die Mahlung und die 7-Tags-Festigkeit des reinen Cements zu bestimmen; man muss vielmehr auch den Mörtel mit Sand prüfen. Die Festigkeit der Mischung nach 7 Tagen wird bei Control-Prüfungen etwa $^3/_4$ von derjenigen nach 28 Tagen betragen; es hat sich gezeigt, dass die normale Festigkeit der Mischung nach 28 Tagen nicht erreicht wird, wenn nicht nach 7 Tagen $^2/_3$—$^4/_5$ von der ersteren erhalten wird.

Bemerkung. Die obengenannten Normen sind von der beim Ministerium der Communicationen ernannten Cement-Commission zusammengestellt worden, wobei die in Deutschland, Oesterreich und Schweden ausgearbeiteten Normen, sowie die Resultate der im Mechanischen Laboratorium des Kaiserlichen Wegebau-Ingenieur-Instituts gemachten Prüfungen zu Hülfe genommen wurden. Die Zubereitung der Probestücke nach den russischen Normen entspricht den Maassregeln, welche die preussischen ministeriellen Normen vorschreiben, was erlaubt, die Resultate der Versuche in Russland mit denjenigen in Deutschland zu vergleichen.

Die Constitution des Cementes denkt sich F. Mertz[1]) folgendermaassen: Jedes physikalische Atom der Masse besteht aus einem Kern von Aetzkalk mit einer Hülle von aufgeschlossenem Thon bei erzielter Vollkommenheit. Je kleiner diese Atome sind und je hochkalkiger der Cement, desto dünner sind diese Hüllen und desto leichter zersetzlich durch Wasser ist die Masse und desto systematischer können sich die durch Einwirkung des Wassers sich abscheidenden Ver-

1) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 268.

kittungssubstanzen lagern, desto schneller muss also der Cement erhärten (sofern derselbe nicht treibt) unter sonst gleichen Umständen. Diese dünnen Hüllen, welche den Aetzkalk umschliessen, sind als eine sehr lockere chemische Verbindung zu betrachten.

H. Hauenschild[1]) bespricht das Wesen der bindenden Kraft der Cemente. Stefan untersuchte die bekannte Thatsache, dass zwei Flächen, welche einander genähert werden, aneinander haften, und fand, entgegen der Annahme, dass sie durch eine bestimmte Kraft getrennt werden können, welche mit der Grösse der Berührungsflächen und mit ihrer Beschaffenheit in Beziehung steht, dass eine jede beliebige Kraft genügt, sie zu trennen, jedoch in verschiedener Zeit, dass diese Adhäsion also kein statisches, sondern ein dynamisches Problem sei. Er fand, dass die Zeit, innerhalb welcher irgend eine Kraft trennend wirkt, proportional sei den vierten Potenzen der Durchmesser der Flächen, dass sie umgekehrt proportional sei mit der ursprünglichen Entfernung der Flächen von einander, und wenn eine Flüssigkeit die beiden Flächen trennt, dass die Zeit bis zur Trennung direkt proportional sei der Zeit, innerhalb welcher die verschiedenen Flüssigkeiten unter gleichem Drucke durch gleich weite Haarröhrchen strömen. Alle Kittmittel werden in halbflüssigem oder breiartig-plastischem Zustande verwendet, und gehen aus dem plastischen Zustande über kurz oder lang in den starren über. Die Zeit der Trennung durch eine bestimmte Kraft ist schon an sich in Folge des Stefan'schen Gesetzes sehr gross, sie wird unendlich, sobald die Diffusionszeit unendlich oder die Diffusionsfähigkeit gleich Null wird, oder mit anderen Worten, sobald die Flüssigkeit in starren Zustand übergegangen ist. Es findet dann eine Umwandlung der dynamischen Adhäsion in eine statische oder der scheinbaren in wirkliche Adhäsion statt, die beiden Flächen sind verkittet, und die Kraft dieser Verkittung kann nur direkt durch die Grösse der zur Trennung nöthigen Kraft gemessen werden. Nur haben die Colloidsubstanzen im starren Zustande ganz ausserordentlich wechselnde Selbstfestigkeit oder Cohäsion, daher die verschiedene bindende Kraft derselben. Es ist hier für die Technologie noch ein weiter Spielraum der Arbeit. Gummi, Leim, Kleister, Käsekitte, Blutkitte, Rostkitte, Siliciatkitte, Kalkkitte, wie verschieden ist ihre Wirksamkeit; auch der Aetzkalk hat Colloideigenschaften; Kalkbrei erlangt an sich keine nennenswerthe Selbstfestigkeit; er besitzt aber Verkittungsfestigkeit. Der Romancement erlangt an sich eine mittlere Festigkeit, welche der Kittfestigkeit oft ziemlich die Wage hält, der Portlandcement, aus glasharter Schlacke ermahlen bietet die meisten Anheftungsflächen in sich, erlangt daher bald die grösste Selbstfestigkeit. Der im Wasser theils lösliche, theils abspülbare Kalkbrei bedarf des Schutzes durch wenig angreifbare Stoffe. Dies sind bei den Cementen, die als echte Colloidsubstanzen auftretenden Hydrate der Kieselsäure, der Thonerde und des Eisen-

1) Wochenschrift des niederösterr. Gewerbevereins 1881 p. 271.

oxydes. Diese an sich schon, ohne dass eine formelhafte Verbi zu Kalksilicat nöthig ist, bewirken durch theilweise durch die um den starren Theilchen unterdrückte Quellung die Verkittung, wob ganz gut auch die Bildung aller jener Kalkhydrosilicate und aluminate und Kalkferrate zugeben kann, die von den chem Theorien bisher gefordert wurden; für die Verkittungsfähigkei Bindekraft sind sie jedoch nur mehr insofern von Bedeutung, Colloide sein müssen und als sie, in den starren Zustand übergeg grössere oder geringere Selbstfestigkeiten zeigen können. Bez des Sandzusatzes forderte man bisher immer soviel Mörtelbrei, da Sandzwischenräume ausgefüllt werden; der dichteste Mörtel wi durch allerdings erzielt; man kann aber noch viel weiter mit Sand gehen, denn nur die zu verkittenden Sandflächen oder Punkts müssen durch colloidale Bindemittel ausgekittet werden, die Zwi räume selbst können porös bleiben und doch wird ein zusammenh der Körper erzielt. Beim Betonbau verfährt man längst so. Der zusatz zu Cementmörtel mit hohen Sandzusätzen bewirkt ein grössere Plasticität, daher Verarbeitbarkeit des Mörtels, ander Vermehrung der Verkittungsflächen, indem der gelatinösere Brei Sandfugen, der halbgequollene Cement in die Sandzwischen kommt. — Das specifische Gewicht des Cementes 3,049 bis 3,160[1]).

Nach Untersuchung der Prüfungsstation für Baumaterial in hatte der Portlandcement von Gebr. Heyn[2]) in Lüneburg fo Zusammensetzung:

Kalk	62,02
Kieselsäure	22,58
Eisenoxyd	2,82
Thonerde	6,52
Magnesia	1,13
Schwefelsäure	1,15
Natron	1,70
Kali	0,57
Kohlensäure und Wasser	1,51

Siebversuche ergaben im Mittel für 180 Maschen auf den Qu centim. keinen Rückstand, für 600 Maschen 4 Proc. und für 900 M 10 Proc. groben Rückstand. Mit 30 Proc. Wasser band der rei ment in $5^1/_2$ bis 6 Stunden ab und ergab eine Temperaturerhöhun 3°. Bei den Festigkeitsprüfungen wurde reiner Cement mit 30,5 Wasser auf Gypsunterlagen eingegossen, die Sandproben mit 10 Wasser auf nicht absaugender Unterlage eingeschlagen und alle einen Tag an der Luft und dann unter Wasser aufbewahrt:

1) Engineering 32 p. 659.
2) Gef. Mittheil. vom 21. April 1881.

Nr.	Reiner Cement			1 Gewichtstheil Cement zu 3 Gewichtstheilen Normalsand		
	7 Tage alt	28 Tage alt	90 Tage alt	7 Tage	28 Tage	90 Tage
1	64,50	70,00	73,00	18,10	23,50	30,00
2	63,60	65,10	76,20	17,80	25,20	30,30
3	64,30	67,20	74,10	17,90	23,00	28,60
4	63,50	71,50	74,20	18,50	24,30	28,10
5	65,50	70,30	73,10	21,40	23,00	30,00
6	66,50	70,50	76,00	19,00	24,50	28,50
7	68,20	65,60	74,60	18,60	23,80	29,00
8	64,60	70,20	76,50	17,60	23,50	28,50
9	65,80	67,50	77,00	20,80	25,10	31,50
10	64,70	67,30	76,20	21,00	23,80	30,50
Mittel	65,12	68,52	75,09	19,07	23,97	29,50

L. Erdmenger[1]) setzt seine Betrachtungen über Cement-[…]rtung fort (Jahresb. 1880 S. 499). Darnach befindet sich im Port-[…]ndcement eine glasige, amorphe Substanz, die durch Wassereinwirkung […]z. durch Durchknetung mit Wasser Gallertconsistenz annimmt. Ob […]d wie viel diese Gallertsubstanz Kalk als zur Substanz untrennbar […]hörig enthält, ist noch unbestimmt (vgl. S. 539). Ausser diesem […]allertbildner ist im Portlandcement viel freier Kalk enthalten. Brennt […]an Magnesia bis zur Weissglut, so wird sie bekanntlich zunächst für […]assereinwirkung indifferent. Ganz dasselbe erreicht man mit Kalk, […]r muss hier die Temperatur viel höher sein, nämlich etwa annähernd […]s Platinschmelzhitze hinaufgehen. Wahrscheinlich liegt die Ursache […]r schwierigeren Abtödtung in der viel grösseren Löslichkeit des Kalkes […]n Wasser. Der so erbrannte Kalk hat das spec. Gew. und die zunäch-[…]ige scheinbare Indifferenz gegen Wasser mit ganz langsam abbindendem […]ortlandcement gemein. Dadurch, dass dieser Kalk mit aufgeschlossener […] h. also zur Gallertbildung fähiger Kieselsäure zusammen hoher Tem-[…]eratur ausgesetzt wird, genügt ein viel geringerer Hitzegrad zur Ab-[…]umpfung des Kalkes, sei es, dass etwas chemische Einwirkung, sowie […]uflockerung des Kalkpulvers durch zwischen lagernde Substanz, oder […]nstige noch andere Einflüsse die Ursache dieses Verhaltens sind. Dass […]eine umfangreichere chemische Rolle von den Gallertbildnern hierbei […]espielt werden kann, geht schon daraus hervor, dass bereits etwa 3 Proc. […]erselben genügen, um das Kalkpulver durchweg bei gewöhnlicher Port-[…]ndcementtemperatur abzustumpfen. Dieser durch so hohe Temperatur […]getödtete Kalk kann nun in so hoher spec. Dichte bei gewöhnlicher […]emperatur nicht bestehen. Er fängt allmählich an, in feinere Theilchen […]rch die innere Spannung zu zerfallen und sich aufzublähen. Das ist […]n rein mechanischer Vorgang in der Hauptsache, wenn auch der Ein-[…]ss der Feuchtigkeit den Anreiz zu dieser Umlagerung und Zersplitte-

1) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 96, 228, 333, 340.

rung geben mag. Dass dem so ist, und die Aufblähung nicht Folge einer umfassenderen Hydratisirung ist, davon kann man sich leicht durch Bestimmung des Wassergehaltes in den verschiedenen Stadien überzeugen. Selbst bei völligster Aufquellung sind immer erst wenige Procente Wasser chemisch gebunden darin enthalten. Diesen Zertheilungs- und Quellungsprocess, und zwar einen in der Hauptsache trockenen Quellungsprocess macht nun das Kalkpulver auch bei der Portlandcementerhärtung geltend. Die Gallerte kommt durch die Wasseransaugung zum Gerinnen d. i. zum Abbinden. Das allmälig aufquellende trockene, theilweis auch sich hydratisirende Kalkpulver knetet und drückt nun die Gallerte von allen Seiten zusammen, drängt sie so immer mehr dazu, alle Poren zu schliessen und eine wachsend dichtere Verfilzung und damit eine geschlossenere, dichtere, steinartigere Masse zu bilden, welche Dichterwerdung man auch beim Brechen reiner Cementproben am Bruche besonders gut verfolgen kann. Bis zu einem bestimmten Zeitpunkte tritt dadurch fortwährende Festigkeitssteigerung ein, bis schliesslich die in immer stärkerem Maasse sich geltend machende innere Spannung eine Steigerung der Zugfestigkeit entweder gar nicht mehr herbeiführt oder sie sogar ganz wesentlich periodisch zurückdrückt, wonach jedoch schliesslich ein inneres Gleichgewicht sich wieder herstellt, und die Festigkeit wieder auf die alte Höhe zurückgeht. Durch diese bestehende innere Spannung treten namentlich an reinem Cement bei schroffen Veränderungen äusserer Verhältnisse eben vorwiegend jene periodischen Festigkeitsschwankungen auf. Namentlich übt dann eine fortgehende Hydratisirung eine expandirende Gewalt aus. Man erkennt dies daran, dass sehr feste Probekörper aus reinem Cement, in grössere Wärme gebracht, etwa 80° und noch höher, darin Monate verbleiben können und nachher mindestens noch dieselbe, meist etwas höhere Festigkeit aufweisen, während die in gewöhnlichen Verhältnissen verbliebenen Proben, die sich währenddem stärker hydratisiren, nicht mit der nämlichen Sicherheit den hohen Festigkeitsstandpunkt behaupten. Diese ausdehnende Kraft im Cement macht man um so mehr nutzbringend, je mehr man ihr Raum zur Entfaltung auch in den späteren Erhärtungsstadien bietet, und ist das übliche Mittel hierfür die Vermischung mit Sand. Die Cementsandproben schreiten in der Erhärtung sehr viel länger fort als die reinen Cementproben und sind bei dem jetzigen hohen Standpunkt der Cementfabrikate oft nach Jahresfrist gleich hoch, wie selbst guter reiner Cement. Wollte man die Hochdruckdampfprobe unbedingt als das Kriterium auf Treiben gelten lassen, so würde man nicht jedesmal das Richtige treffen, wenn auch in vielen Fällen (S. 534). Nicht nur bei Anwesenheit von zu viel Kalk zerkocht die Probe, sondern auch, wenn zu wenig Kalk vorhanden ist. Bei vorzüglichst gemischtem und sonst normalem Cement im Uebrigen hätte man also Folgendes zu unterscheiden: 1. Bei viel überschüssigem Kalk erfolgt Zerkochen. 2. Bei normaler Zusammensetzung bis ziemlich tief herunter zu niederem Kalkgehalt bleibt die Probe gut. 3. Bei so wenig Kalkgehalt, dass schon

ngel an Vorsicht beim Brennen Zerfallen erfolgt, zerkocht die ebenfalls. Und zwar zeigen die reinen Proben bei 1 und 3 nach ochen ganz das nämliche Aussehen. Sie sind beide Male aufge- und mürbe. Gleichwohl treibt 3, in der gewöhnlichen Weise ndet, nicht. Bei zu viel Kalk ist immerhin die Gallertsubstanz vorhanden und wirkt auch normal. Daher kommt es, dass öfter gewöhnlichen Erhärtung, wenn das Treibende einmal zur Wirk- gelangt ist, dann noch eine ganz erstaunliche Festigkeit hinterher n wird. Jedoch ist durch das vorangehende Treiben gleichwohl prüngliche Form zerstört, das Volumen durch Ausdehnung, Krüm- iberschritten. Solches Treiben und gleichwohl nachheriges Fest- kommt ebenfalls beim Kochen und da sogar sehr oft vor, jedoch r bei Sandproben. Reine Proben sind hierbei, wenn sie treiben, ets durchweg gleichmässig mürbe, zeigen auf der Oberfläche ein s Treibensnetz und sind meist gequollen. Hat man zu viel Thon nent, so schmilzt beim Erbrennen schon ein Theil der Gallert- kommt in wirklich glasigen Fluss, und wird dadurch deren Fähig- s cementirender Gallertbildner bei der Erhärtung zu wirken, dann einträchtigt. Der Kalk wirkt dann ganz in gleicher Weise deh- nd zerkocht er hier die Probe, weil ihm kein normal zähes Gallert- gegenüber steht. Es tritt um so leichter wirklich treibender durch blosses Erbrennen auf, je mehr wenigstens so viel Kalk den ist, als normaler Cement haben soll, während bei thonreichen ngen, die immerhin bei richtigem Brande noch guten Cement würden, nur sehr abgeschwächte Festigkeit erhalten wird. Diese wächte Festigkeit liegt also darin, dass dem dehnenden Kalk hier eite Bestandtheil, die Gallerte, nicht normal gegenwirkend zur ritt. Das Treiben durch zu viel Kalk tritt mithin auch äusserlich r auf, nämlich in dem Zerklüften der Probe, während es im hoch- n Cement sich nur durch geringere Festigkeit äussert. In den en Zwischenstufen, wo beide zusammenwirken, äussert sich das n als Festigkeitszunahme bei Erhaltung der Form. Dass die ganz nigen, ebenfalls bei der Hochdruckdampfprobe zerkochenden örper in der Praxis bei gewöhnlicher Verwendung kein Treiben hat darin seinen Grund, dass eine intensive Erhärtung überhaupt ht stattfindet. Es bleibt mithin das ganze innere Gefüge locker sser gesagt weich und lässt so dem dehnenden Kalk überall ge- Spielraum, sich auszubreiten, ohne deshalb den Zusammenhang eissen. Bei treibenden Proben sind sehr oft abwechselnd Partien rt, dann kommt ein grösserer Riss, durch welchen sich das Treiben acht. Bei den durch zu grossen Thongehalt schwachen Proben dagegen gar keine sehr festen Stellen, an keinem Punkte ist Festigkeit vorhanden; es liegt vielmehr ein gleichmässig weicheres vor, wofür aber auch keine weiteren einzelnen grösseren Aus- Klüfte u. dgl. entstehen, um der inneren Spannung Ausgang zu ffen. Beim Kochen wird jedoch das Gefüge viel heftiger ange-

griffen. Da nun das bei normalen Cementen dabei sich bildende Gegengewicht einer regelmässigen Wirkung der Gallertbildner mit dabei gleichzeitig wachsender Festigkeit fehlt, da ferner die hohe Temperatur und das Arbeiten des Wassers bez. Dampfes dazu kommt, so zerkochen schliesslich auch diese Proben fast stets, ohne desshalb in der Praxis Treiben zu zeigen. Hier ist das Treiben beim Kochen blos ein Anzeichen für geringe Festigkeit in der Praxis bei gewöhnlicher Verwendung. Ob von Haus der Kalk, welcher, wie festzuhalten ist, hier bis zur anfänglichen Indifferenz und abnormer spec. Dichte erbrannt ist, in seiner Gesammtmasse als frei vorhanden oder als in ganz loser Verbindung befindlich anzusehen ist, die sich durch Berührung mit Wasser sogleich löst, bezüglich sogleich ihre Lösung einzuleiten beginnt, ist Nebensache. Sehr lose muss die Verbindung jedenfalls sein, da der freigelassene Kalk bez. überhaupt der Cement an sich bei der Erhärtung die erwähnten Eigenthümlichkeiten des dicht gebrannten Kalkes so bestimmt ausgeprägt hervortreten lässt. Dass immerhin ein ganz loser chemischer Contakt oder eine Art Legirung am Anfang vorliegen kann, könnte man aus der von freiem Kalk abweichenden Färbung des Cementes schliessen; der spec. schwere Kalk hat fast immer einen Stich in's Bräunliche. Alle die möglichen Cementprodukte von höherem Thongehalt an bis hinauf zu ganz geringen Procentsätzen hieran kann man als Abarten von Kalkwasserglas bezeichnen, welche den Namen Portlandcement bekommen, sobald ein bestimmtes Verhältniss der Entwicklung jener Fähigkeiten besitzt, die wir mit hydraulischer Erhärtung bezeichnen. Wollte man beim Erhärten die Bildung eines Hydrosilicates annehmen, so ist zu berücksichtigen, dass man den Wassergehalt reiner Proben oft bis auf etwa 2 Proc. durch Erwärmen herabdrücken kann, während selbst bei Annahme eines $^2/_5$ Silicates und einem Aequivalent Wasser immer noch die doppelte Menge als unerlässlich anzusehen wäre. Ganz vertreiben kann man allerdings das Wasser nicht, je besser aber der Cement ist und je dichter die Probekörper angemacht werden, desto tiefer kann man sie später im Wassergehalt herunterdrücken, ohne die Festigkeit zu beeinträchtigen.

Es ist früher erwähnt, dass Haarrisse sich an Cementgusssachen nicht vermeiden liessen, wenigstens nicht in dem fetteren Vorguss, der ja angewandt wird, um den Stücken ein polirteres äusseres Ansehen zu geben. Erdmenger hat nun eine ihm bekannte Cementwaarenfabrik veranlasst, überall, wo sie sonst ganz fette Mischungen anwandte d. i. reinen Cement bez. doch nur ganz geringen Sandzusatz, dafür Mischungen zu verarbeiten aus Cement und so feinem gemahlenen Sand, wie solcher durch ein 900-Maschensieb erhalten wird. Werden solche Mischungen aus Cement und feinerem Sand gestampft, so kann selbst ein geübter Cementkenner oft schwer unterscheiden, ob er reinen oder mit Sand vermischten Cement vor sich hat. Man kann also auf diese Weise das sauberste Aussehen mit gleichwohl möglichst magerer Mischung von 3 Th. Sand z. B. und darüber verbinden und wird dadurch

schon dem Entstehen von Haarrissen sehr entgegenarbeiten. Bedingung ist, dass nicht allzuviel Wasser genommen und nicht locker eingegossen, sondern eingestampft wird.

Ueber das Verhalten von Cementbeton, wenn er dauernd höheren Wärmegraden bis zu 250° ausgesetzt ist[1]). Nach Mittheilungen von Feege handelte es sich um die Ausführung eines Gewölbes über einem Raum, welcher einer Durchschnittstemperatur von 130 bis 150° ausgesetzt werden sollte. Der Raum hatte eine Länge von 12 Meter bei 5 Meter Spannung des Gewölbes. Probesteine, welche längere Zeit gleicher Temperatur ausgesetzt waren, zeigten, dass der Mörtel die einmal erlangte Festigkeit nicht wieder verlor, wenn er dauernd einer Temperatur von 130 bis 150° ausgesetzt wurde. Nach Fertigstellung des Gewölbes wurden von dem dabei verwendeten Cemente eine Reihe Probesteine nach den Normen angefertigt, welche theils denselben Temperaturwechsel mitmachten, theils im Wasser wie gewöhnlich erhärteten. Es ergab sich danach folgendes Resultat:

	a) 1 Tag an der Luft, dann in Wasser	b) 14 Tage an der Luft, dann in Luft von 150°
Nach 4 Wochen	20,43 Kilogrm.	14,09 Kilogrm.
„ 12 „	24,35 „	15,20 „

Die Steine *b*, 1 Tag vorher bei 250° erhitzt, zogen nur 13,20 gegen 15,20 Kilogrm.; dagegen geglüht bis auf etwa 600° wurden dieselben völlig mürbe, so dass man sie zerreiben konnte. Diese mürben Steine, ins Wasser gelegt, erhielten nach weiteren 8 Wochen wiederum eine Festigkeit von 20,15 Kilogrm., während zu gleicher Zeit Reihe $a =$ 28,00 Kilogrm., Reihe $b =$ 14,42 Kilogrm. erwiesen. Bei einem Alter von 52 Wochen trug Reihe $a =$ 30,17 Kilogrm. und *b* 15,10 Kilogrm. Mörtel unter Wasser gehalten nimmt daher stetig an Festigkeit zu, hört aber mit der Zunahme auf, sowie er heisser Temperatur bis zu 150° ausgesetzt wird. Es geht daraus aber auch hervor, dass derselbe bei dieser Temperatur die einmal erreichte Festigkeit behält. Für die Praxis erweist sich, dass man Betongewölbe, ohne ihre Tragfähigkeit zu beeinträchtigen, einer Wärme von 130 bis 150° aussetzen darf, dass man sie aber vorher diejenige Festigkeit erreichen lassen muss, welche sie dann im Gebrauche rechnungsmässig erweisen müssen. Mit 150° erscheint die Grenze zuträglicher Wärme erreicht zu sein. Bei höherem Temperaturgrade verliert der Mörtel seine Festigkeit und zum Glühen gebracht, wird er völlig mürbe. — Prüssing hat vorzugsweise das Verhalten von Probesteinen gegen feuchte Wärme untersucht. Proben, welche in einem Dampfkessel bei 5 Atm. und 147° Wärme 3 Wochen lang gelegen haben, zeigten, verglichen mit gewöhnlichen Mörtelproben, eine grössere Festigkeit. Bei anderen Steinen, die einer Hitze von 250° nur einen Tag ausgesetzt waren, zeigte sich eine erhebliche Abnahme. Ein Stein, welcher nach 28 Tagen bei einer Mischung von 1 : 3 eine

1) Verhandl. der Generalversamml. deutscher Cementfabrikanten 1881.

Festigkeit von 23,85 Kilogrm. zeigte, hatte, nachdem er einer Temperatur von 225° ausgesetzt war, nur 15,15 Kilogrm. Ein Mörtel von 1 : 10, welcher im ersten Falle 8,2 Kilogrm. zeigte, war nach 10 Stunden auf 3,6 Kilogrm. zurückgegangen, ein Mörtel von 1 : 20, welcher nach 28 Tagen 3,10 Kilogrm. hatte, ging beim Anspannen entzwei. Nach Frühling verhalten sich die Cemente, welche im Trockenprocess hergestellt werden, anders als die mittels des Schlämmprocesses erzielten. Er hat Cemente beobachtet, welche, nachdem sie 5 bis 6 Stunden der Rothglühhitze ausgesetzt waren, doch noch immer eine Festigkeit von 6 bis 7 Kilogrm. behielten, während andere Cemente, welche aus trockenem Material hergestellt wurden, zerfielen.

Ist es zu empfehlen, Cement bei der Mörtelbereitung dem Gewichte nach zuzusetzen? Nach Schumann ist es nicht wegzuleugnen, dass die Prüfungsresultate keinen Werth haben, wenn man aus den Festigkeitszahlen nicht wenigstens einen verhältnissmässigen Schluss auf die in der Praxis zu erzielende Festigkeit ziehen kann. Letzteres wird man aber nicht können, wenn man bei der Prüfung den Cement nach Gewicht beurtheilt, bei der Verwendung aber ihn nach Maasstheilen verbraucht. Denn da erfahrungsgemäss das Hektolitergewicht des Cementes um so grösser wird, je schärfer der Cement gebrannt und je gröber er gemahlen ist, und daher Schwankungen im Gewicht zwischen 110 und 115 Kilogrm. vorkommen, so kann der bei der Prüfung gefundene Vorzug des feineren und voluminöseren Cementes in der Praxis hinfällig werden, in so fern man von demselben, wenn man ihn abmisst, ein geringeres Gewicht anwendet als von dem gröberen Cement. Richtige und in Folge dessen ökonomische Verwendung des Cementes kann nur dann statthaben, wenn man den Cement dem Gewicht nach zum Mörtel zusetzt. Dass man mit der Wage an der Baustelle arbeiten soll, ist selbstredend ausgeschlossen. Das Arbeiten nach Gewicht lässt sich aber auf ganz einfache Weise erreichen, wenn man die Hektolitergewichte der gebräuchlichsten übrigen Mörtelmaterialien in Betracht zieht und danach den Zusatz des Cementes einrichtet. 1 Hektoliter nasser Sand, wie er gewöhnlich zu Maurerarbeiten verwendet wird, wiegt durchschnittlich 140 Kilogrm., 1 Hektoliter Kalkteig ebenfalls 140 Kilogrm. Nimmt man nun auch das Gewicht von 1 Hektoliter Cement zu 140 Kilogrm. an, dann ist 1 Tonne Cement zu 170 Kilogrm. netto = 121 Liter und 1 Sack zu 60 Kilogrm. = 43 Liter. Wenn man nur für die grosse Praxis annimmt, es sei ein für allemal in jeder Tonne 121 Liter und in jedem Sack 43 Liter Cement hineingemessen worden, und wenn man diesen Volumenverhältnissen entsprechend bei der Mörtelbereitung Sand hinzumisst, ohne also den Cement von Neuem auszumessen, so erspart man also nicht allein beim Cement die Arbeit des Abmessens, sondern man umgeht auch die damit verbundenen Ungenauigkeiten und erreicht auf diese Weise, dass Maass und Gewicht sich decken. — G. Dyckerhoff bemerkt, dass alle Cemente, ob fein oder grob gemahlen, leicht oder scharf gebrannt, ein und

dieselbe Mörtelausbeute ergeben, wenn man nur immer dasselbe Gewicht Cement anwendet, obgleich die Volumen verschieden sind. Es wäre aus praktischen Gründen zweckmässig, den Cement in einer solchen Packung zu versenden, dass deren Gewicht zugleich als ein bestimmtes Maass angesehen werden kann. Welches Gewicht für 1 Hektoliter Cement angenommen wird, ist für die Cementindustrie gleichgültig. Doch wird sich das Gewicht von 140 Kilogrm. am meisten empfehlen.

Das Betoniren mit Cementmörtel unter Wasser. Nach H. Delbrück ist es bekannt, dass noch häufig genug der Beton frei in's Wasser geworfen wird und dass man besonders in früheren Jahren, wo noch weniger Erfahrungen vorlagen, oft Vorwürfe bekam, es seien dem Cement fremde Stoffe beigemischt, die als feiner Schlamm ausgebaggert werden müssten. Diese Schlammbildung entsteht nicht nur durch eine Entmischung des Betons, sondern namentlich dadurch, dass die feineren Cementtheile langsamer im Wasser zu Boden sinken als die übrigen Bestandtheile des Betons und zwar in Folge des grösseren Reibungswiderstandes und um so langsamer, je feiner der Cement gemahlen ist. Alsdann lagern unten grobe Steine, darüber der grobe Sand, dann der feine Sand, dann der grobe Cement und schliesslich der feine Cement. Diese grobe Art des Betonirens wird wohl selten jetzt noch in grossem Maassstab angewendet; man schüttet jetzt in Kästen und in neuester Zeit durch Röhren. Oft genug sind aber alle diese Vorsichtsmaassregeln noch nicht genügend, weil sie diese verschiedene Ablagerung nicht verhindern und weil der Cement, wenn er im Uebermaass mit dem Wasser in Berührung kommt, seine Bindekraft völlig verliert. Diesen Versuch kann man machen, wenn man selbst schweren gebrannten Cement in einem Becherglas mit viel Wasser schüttelt. Die Bindekraft ist völlig verloren, das Pulver hat selbst nach $^1/_2$ Jahr keinen Zusammenhang. Beim Beton findet wohl eine gewisse Erhärtung statt, weil die oberen Lagen die unteren zusammendrücken, aber immer nur sehr unvollkommen. Um nun zu zeigen, eine wie hohe Entwerthung des Baumaterials bei unvorsichtigem Betoniren stattfinden kann, wurde eine Reihe Versuche in kleinem Maassstabe gemacht. Die erste Probe aus 1 Th. Cement und 3 Th. Sand, in einem Glase geschüttelt und absetzen gelassen, zeigte nach 2 Monaten eine ausserordentlich geringe Erhärtung. Eine andere Probe von einem Mörtel, welcher lose in's Wasser geschüttet wurde und durch 30 Centim. Fallhöhe sich langsam ablagerte, hatte eine so geringe Festigkeit bekommen, dass es nicht möglich war, sie unversehrt fortzuschaffen. Es wurde versucht, ob es nicht möglich sei, das Uebel dadurch zu vermindern, dass man den ausgegossenen Mörtel stampfte; die Erhärtung war aber ebenfalls eine ganz mangelhafte. Auch die mit einem Klappenkasten ausgeschüttete Probe zeigte eine ungenügende Erhärtung. Die Proben mit fein gemahlenem Cement sind noch etwas besser ausgefallen als mit gröber gemahlenem. Bei der Verwendung eines schnell bindenden Cementes von einer Bindezeit von 1 Stunde hat sich ganz gegen Erwarten das allerschlechteste Resultat

ergeben. Wenn man dicke Lagen von Cement über einander hat, die nach der Seite nicht ausweichen können und dann Druck bekommen, so wird vielleicht die Festigkeit nach Jahren ziemlich gross werden; aber in der That findet doch eine colossale Verschwendung an Baumaterial statt. Es sollte daher auf's Aengstlichste vermieden werden, Beton frei durch's Wasser zu werfen; man sollte, wenn irgend möglich, die Baugrube trocken legen, und, wenn dies nicht angänglich, wenigstens durch Röhren, die auf den Grund gestellt werden, den Beton einführen. Auch die Betonirung mit Hilfe von Säcken, welche auf einander gepackt durch einen Taucher geordnet wurden, hat ihre Uebelstände.

Büsing hat Gelegenheit gehabt, sehr grosse Betonirungen auszuführen, und kann versichern, dass gegen die Trockenbetonirung eine grosse Abneigung herrscht. Bei den Docksbauten in Wilhelmshafen hat eine Trockenbetonirung stattgefunden, dabei ist der Boden in einem Dock gebrochen. Die Schäden hat man nachher auf die Trockenbetonirung geschoben und wahrscheinlich ist jener Umstand auch die Veranlassung gewesen, dass in Kiel, wo man recht gut mit geringeren Kosten dieselbe hätte ausführen können, doch die nasse Betonirung vorgeschrieben wurde. Die Betonirung in Kiel ist ausgezeichnet ausgefallen, die Trichter waren auf Wagen gestellt, die Ausschüttung geschah mit sehr geringem Fall. Bei den meisten Arbeiten wendet man Eimer an und dieses Verfahren gilt unter Bautechnikern als ein recht gutes. Beim Schleussenbau in Wilhelmshafen ist mit Eimern betonirt worden. Die Arbeit ist aber so schlecht ausgefallen, dass, als man anfangen wollte zu mauern, gar kein Mörtel zu finden war. Delbrück hat gehört, dass gerade beim Kieler Dock eine ganz colossale Masse von nicht vollständig erhärtetem Schlamm ausgepumpt worden ist. Das ist doch weiter nichts als Cement gewesen und dieser ausgeschiedene Cement ist dem Mörtel entzogen. Dyckerhoff bestätigt ebenfalls, dass nasse Betonirung vielfach vorgezogen wird, weil sie in vielen Fällen auch billiger auszuführen ist als das Spundwandschlagen und das Trockenhalten der Baugrube, wobei noch die Gefahr des andringenden Quellwassers zu gewärtigen ist. Die Uferbauten in Mainz sind mit Röhren ausgeführt, welche auf Schlitten hin und her fuhren und so Kasten um Kasten füllten. Die Betonirung hat sich ausgezeichnet bewährt. — Prüssing ist der Meinung, dass Beton nicht ganz frisch verarbeitet werden sollte; man muss immer langsam bindenden Cement wählen und ihm Zeit lassen, etwas anzuziehen. Nach A. Bernoully scheinen in der grossen Praxis sich die Verhältnisse doch anders zu gestalten wie bei den kleinen Proben; denn sonst wären doch so grossartige Bauten mit Beton nicht ausgeführt, wie sie thatsächlich bestehen. Er hat Schleusensohlen gesehen, welche ganz vorzüglich hart und wasserdicht waren; diese wären doch eine einfache Unmöglichkeit, wenn die Versuche von Delbrück den Vorgängen im Grossen entsprächen. Nach G. Dyckerhoff hat man in England eine Betonirungsmethode angewendet, welche darin besteht, dass grosse Kasten mit Säcken oben zugenäht wurden. Er wollte bei Uferbauten

ähnlich verfahren, der Inhalt der 60 Kilogrm.-Säcke war aber selbst nach 3 Monaten unter Wasser nicht erhärtet. Durch Liegenlassen an der Luft erhärtete die Masse nachher vollständig. Es ist dies nicht anders zu erklären, als dass der Cement und Sand im Wasser förmlich suspendirt blieben.

Cement- und Trassmörtel hat R. Dyckerhoff[1]) eingehend verglichen (vgl. Jahresb. 1880 S. 524). Für die Praxis kommt insbesondere die Druckfestigkeit des Mörtels in Betracht und man sollte deshalb, wenn man verschiedene Mörtel mit einander vergleichen will, immer diese bestimmen. Die Normen für Prüfung von Portlandcement (welche sich auf den Zweck beschränken, Cemente unter sich zu vergleichen) schreiben nur die Bestimmung der Zugfestigkeit vor, da bei Portlandcement die Druckfestigkeit zur Zugfestigkeit in einem gleichen Verhältniss steht, und diese Bestimmungsweise die einfachere ist. Da nun in Folge der häufigeren Prüfung von Portlandcement die Bestimmung der Zugfestigkeit grosse Verbreitung gefunden hat, so wird mancher versucht sein, den Werth auch anderer Mörtel ebenfalls nach der Zugfestigkeit zu bestimmen. Bei solchen steht jedoch die Druckfestigkeit zur Zugfestigkeit in einem anderen Verhältniss wie bei Portlandcement. Wenn man aus Cementmörtel mit einem stärkeren Wasserzusatz als die Normen vorschreiben, Zug- und Druck-Probekörper anfertigt und die Festigkeit derselben bestimmt, so findet man, dass beide Festigkeitsarten geringer werden, dass aber die Druckfestigkeit stärker abnimmt als die Zugfestigkeit. Es scheint also, dass die Druckfestigkeit mehr von der Dichte des Mörtels abhängt, als die Zugfestigkeit. Aus ähnlichen Gründen wird bei mageren Cementmörteln durch Zusatz von Kalk, in Folge der entstehenden grösseren Dichte, die Festigkeit gesteigert, aber auch hier die Druckfestigkeit in höherem Grade, als die Zugfestigkeit. Wenn also schon bei einem und demselben Material das Verhältniss zwischen Zug- und Druckfestigkeit durch Aenderung der Dichte des Mörtels verändert werden kann, so ist es leicht verständlich, dass bei anderen Mörteln das Verhältniss von Zug und Druck, je nach ihrer Dichte, ein wesentlich anderes sein kann, als bei Cementmörteln. Dyckerhoff benutzt deshalb bei Vergleichungen verschiedener Mörtel immer die Druckfestigkeit. Früher bediente er sich bei Cement, wie üblich, der Würfelformen von 10 Centim. Höhe. Hierbei ergaben sich jedoch, selbst bei sorgfältigster Herstellung der Proben, bei wiederholter Prüfung eines und desselben Cements grosse Differenzen in den Festigkeitszahlen, während die gleichzeitig nach dem Normen-Verfahren ermittelte Zugfestigkeit übereinstimmende Zahlen lieferte. Da er jedoch weit bessere Uebereinstimmung auch in der Druckfestigkeit erzielte, wenn er die Zugprobekörper auf Druck prüfte, so schloss er daraus, dass die erwähnten Differenzen in der Art der Anfertigung der grossen Probewürfel lägen. Die erste Bedingung für den richtigen Vergleich

1) Deutsche Bauzeit. 1881 Nr. 45; gef. einges. Sonderabdruck.

von Zug und Druck ist jedenfalls die, dass die Probekörper für beide Festigkeitsbestimmungen auf die gleiche Weise angefertigt und behandelt werden. Verf. benutzt deshalb seit einigen Jahren zur Bestimmung der Druckfestigkeit kreisförmige Platten von gleicher Dicke, wie die Normenform und 40 Quadratcentim. Oberfläche, weil Platten von dieser Grösse sich ganz so anfertigen, d. h. bis zum Elastischwerden in die Formen einschlagen lassen, wie die Zugprobekörper. Man sollte nicht vergessen, dass die Prüfung der Mörtel mit wenigen Ausnahmen nur ein Urtheil über den relativen Werth der Mörtel gestattet und die gefundenen Festigkeitszahlen nicht direkt auf die Praxis übertragen werden dürfen, weil man hier unter anderen Verhältnissen (des Sandes, Wasserzusatzes und dergl.) arbeitet und überdiess die Festigkeit wesentlich von der Gestalt des erhärteten Mörtels (ob in dünner Lagerfuge, Blöcken und dergl.) abhängt. Beiläufig bemerkt, wird an kreisförmigen Platten von oben angegebener Grösse, die Festigkeit f. d. Quadratcentim. ungefähr doppelt so hoch gefunden, wie bei Würfeln. Der zu den in nachfolgender Tabelle angeführten Versuchen verwendete Trass A stammte von Plaidt, Trass B und C sind Herfeldt'scher Trass; der verwendete Cement ergab bei der Normenprobe 16,7 Kilogrm. Zugfestigkeit bei einer Bindezeit von 2 Stunden.

Trass-Sorte	Mörtelmischung in Vol.-Theilen	Wasser-Zusatz auf 1000 Grm. trockenen Mörtel	Zugfestigkeit in Kilogrm. für den Quadratcent.		Druckfestigkeit in Kilogrm. für den Quadratcentim. an Platten ermittelt		an Würfeln ermittelt
		Grm.	1 Woche	4 Woch.	1 Woche	4 Woch.	4 Woc[hen]
	Trassmörtel.						
A	4 Trass, 2 Kalkteig, 3 Sand	200	4,6	13,4	97,9	181,5	70[illegible]
B	4 Trass, 2 Kalkteig, 3 Sand	200	4,7	13,1	110,6	184,8	80[illegible]
B	1 Trass, 1 Kalkpulver (hydr.), 1 Sand	190	2,8	10,9	62,7	141,9	73[illegible]
C	1 Trass, 1 Kalkpulver (hydr.), 1 Sand	190	1,6	7,4	77,0	124,3	54[illegible]
	Cement-Kalkmörtel.						
	1 Cement, 1 Kalkteig, 6 Sand	100	5,6	8,8	129,8	205,2	77[illegible]

NB. Der Wassergehalt des Kalkteigs ist zu 50 Proc. angenommen.

Vergleicht man die für die Druckfestigkeit an den Platten ermittelten Zahlen mit der Zugfestigkeit, so ergiebt sich wiederum, dass das Verhältniss Druck : Zug bei Trass ein anderes und zwar ein geringeres ist, als bei Cementkalkmörtel. Vergleicht man ferner die Druckfestigkeitszahlen unter einander, so ersieht man, dass der Mörtel aus 1 Th. Cement, 1 Th. Kalkteig und 6 Th. Sand nach 4 Wochen mindestens die gleiche Druckfestigkeit aufweist, wie die von Herfeld (vgl. Jahresbericht 1880 S. 532) empfohlenen Trassmörtel. Von 4 Wochen an

schreitet bei beiden Mörtelarten die Entwickelung der Festigkeit in gleichem Grade vor. Dagegen ist der Cementkalkmörtel dem Trassmörtel nach 1 Woche und noch weit mehr nach kürzerer Frist an Festigkeit überlegen. Um dem Einwande zu begegnen, dass sich für den Trassmörtel günstigere Resultate, als für den Cementmörtel ergeben würden, wenn die Probekörper, anstatt erst 24 oder 48 Stunden nach der Anfertigung, sogleich unter Wasser verbracht werden, wurde später eine Reihe von Versuchen vorgenommen, bei denen das Verbringen unter Wasser sofort nach dem Einschlagen des Mörtels in die Formen stattgefunden hat. Die hierbei erzielten Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst.

Mörtelart.	Druckfestigkeit von runden Platten in Kilogrm. für den Quadratcent. nach 4 Wochen		Aenderung der Festigkeit
	48 Stunden an der Luft	Mit der Form gleich ins Wasser gesetzt	Proc.
Cementmörtel 1:2	456,4	477,4	Zunahme 4,5
Cementmörtel 1:6	101,8	54,5	Abnahme 46
Cement-Kalkmörtel 1:1:6	210,1	171,1	" 18,6
Trassmörtel 1:1:1	149,6	116,1	" 22

Die Mörtel (mit Ausnahme des Cementmörtels 1 : 2) zeigten bei diesen Versuchen eine Abnahme der Druckfestigkeit, gegenüber derjenigen, welche erhalten wird, wenn man die Probekörper vor dem Verbringen unter Wasser erst 24 oder 48 Stunden lang der Luft aussetzt. Es ergab sich aber, dass bei fetten Cementmörteln die Festigkeit weit weniger abnimmt als bei Trassmörteln, dass bei mageren Cementmörteln (z. B. mit 6 Th. Sand) die Festigkeit in höherem Maasse abnimmt, als bei Trassmörtel, dass aber derselbe Mörtel 1 : 6, bei einem entsprechenden Zusatz von Fettkalk, keinenfalls in höherem Maasse an Festigkeit abnimmt, als Trassmörtel. Was die Stärke der hydraulischen Eigenschaften bei Cement- und Trassmörtel betrifft, mit welchen die rasche Erhärtungsfähigkeit in engem Zusammenhange steht, so geben folgende Versuche eine Illustration hierzu: Füllt man beide Mörtelarten von derselben Konsistenz, wie sie bei den Festigkeitsproben zur Anwendung kam, mittels Trichter in Würfelformen unter Wasser ein, so ergiebt Cementkalkmörtel der oben angegebenen Zusammensetzung folgende Druckfestigkeit:

nach 24 Stunden;	1 Woche;	4 Wochen
0,4 Kilogrm.	4,8 Kilogrm.	8,6 Kilogrm. für den Quadratcentim.

der Trassmörtel 1 : 1 : 1 dagegen:

0,0 Kilogrm.	2,5 Kilogrm.	8,7 Kilogrm. für den Quadratcentim.

Hält man aber das Wasser fern, so weist der Cementkalkn nach 24 Stunden bereits 11,7 Kilogrm. Festigkeit auf, währen Trassmörtel auch in diesem Falle noch keine Festigkeit erlangt. diesem Verhalten und der oben erwähnten Beobachtung, dass die P körper aus Trass, nach 24 Stunden unter Wasser gebracht, noch werden, während die Proben aus Cementkalkmörtel bei noch früherem Verlegen unter Wasser vollständig gut bleiben, ist der Sc zu ziehen, dass auch hinsichtlich der hydraulischen Eigenschaf Cementkalkmörtel den Vorzug vor Trass verdienen. Dyckerl zeigt dann noch, dass 1 Kubikm. Trassmörtel 14,75 bis 22,5, I cementmörtel aber nur 15,17 Mk. kostet.

G. Prüssing[1]) schliesst aus bezüglichen Versuchen, dass Ce sandmörtel durch Zuschläge von Luftkalk nicht verbessert, sondern schlechtert würde. Dieser Satz, so allgemein ausgesprochen, nach R. Dyckerhoff[2]) in direktem Widerspruch mit den Erfahru und Beobachtungen, welche in den letzten Jahren von ihm und an gemacht worden sind, nämlich dass magere Cementmörtel durch geeigneten Zusatz von Kalk in mehrfacher Hinsicht verbessert w (Jahresb. 1880 S. 525). Bei allen untersuchten Cementen, gleic ob grob oder äusserst fein gemahlen, hat sich ergeben, dass bei geeigneten Zusatz von Kalk die mageren Mörtel verbessert werde geringerem Grade zwar bei der Zugfestigkeit, auf welche Prüs allein prüfte, in sehr hohem Grade dagegen bei der Druckfestigkei der Adhäsion am Stein, beides wichtigere Eigenschaften eines M als die erstere. Bei Versuchen im Laboratorium und in der Praxi Ausführung grosser Bauwerke haben sich folgende Kalkzusätz zweckdienlich erwiesen:

1	Th.	Cement	5	Th.	Sand	$^1/_2$	Th.	Kalkteig
1	„	„	6—7	„	„	1	„	„
1	„	„	8	„	„	$1^1/_2$	„	„
1	„	„	10	„	„	2	„	„

1) Deutsche Bauzeit. 1881 p. 321.
2) Deutsche Bauzeit. 1881 p. 349.

D. *Kalk, Gyps und künstliche Steinmassen.*

Der Gypsbrennofen für ununterbrochenen Betrieb n M. Ehrhardt in Wolfenbüttel und H. Barth in Braunschweig . R. P. Nr. 12,284) ist mit einfachen, auf Trägern ruhenden Kappen gewölbt. Die auf dem Rost *A* (Fig. 102 u. 103) entwickelten Heizgase hen von der Glocke *B* aus durch das Schlangenrohr *C* zum Schorn-

Fig. 102.

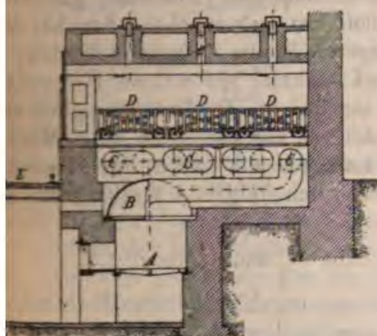
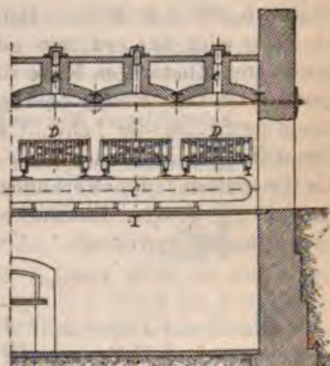


Fig. 103.



tein. Ueber diesem Rohrsystem sind Eisenbahnschienen angebracht, uf denen kleine, 1 Meter im Quadrat haltende und in ihren Wandungen urchbrochene eiserne Wagen *D* mit dem zu entwässernden Gyps stehen. ie Beschickung des Ofens wird mittels einer auf dem Geleise *E* laufenen Schiebebühne bewerkstelligt, welche jedesmal 3 Wagen aufnimmt. ie Mündungen des Ofens werden durch eiserne Thüren verschlossen; e entwickelten Wasserdämpfe entweichen durch Zuglöcher *e*. — Die ch zum Brennen von Kalk bestimmten Oefen von Freitag (S. 490), mmel (S. 491), Röpert (S. 497) und Ziegler (S. 514) wurden reits besprochen. — H. Laubmann[1]) bespricht Vorkommen und erwendung von Kalkstein, Dolomit und Mergel, mit sonderer Rücksicht auf Bayern.

1) Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1881 p. 298.

Unter dem Namen Tripolith bringen Gebr. v. Schenk in Heidelberg seit einiger Zeit ein Fabrikat in Form eines hellbläulichgrauen Pulvers in den Handel, welches sich ebensowohl als Baumaterial, wie auch an Stelle von Gyps als Verbandmittel eignen soll. Nach B. v. Schenk (D. R. P. Nr. 13,613) werden 3 Theile eines mit Thon durchaderten Gypssteines mit 1 Theil kieselsaurer Thonerde (Thon) vermahlen und 9 Theile dieses Gemenges mit 1 Theil Hochofen- oder Gaskoks vermengt; bei Anwendung von Gaskoks sollen auf 10 Theile derselben 6 Theile Hammerschlag zugefügt werden. Die innig gemischte Masse wird in einem Kessel zur Austreibung des Wassers langsam auf 120°, nachher auf 260° erhitzt, die erhaltene graue Masse sodann durch ein Cylindersieb von 4 Millim. Maschenweite geschlagen, welches sich zur raschen Abkühlung schnell zu drehen hat, so zwar, dass ein Sieb von 4 Kubikm. Inhalt in 3 Minuten entleert ist. Das englische Patent (1880 Nr. 650) lässt die Tripolithmasse aus einem Gemisch von 9,5 Theilen Calciumsulfat, 1 Theil Kohlenpulver und 0,6 Theilen Eisenhammerschlag bestehen. Eine Analyse des Tripoliths von C. Treumann[1]) führt als Bestandtheile auf:

	Treumann	Petersen
Kieselsäure (Sand)	1,16	1,40
Lösliche Kieselsäure	—	1,35
Schwefelsauren Kalk	74,98	74,90
Schwefelsaure Magnesia	0,11	—
Kohlensauren Kalk	6,44	4,61
Kohlensaure Magnesia	1,84	4,15
Eisenoxyd, einschliessl. etwas Eisen	0,55	0,54
Thonerde, Kali, Natron	Spuren	Spuren
Kohle	11,60	11,44
Wasser	3,00	2,86
	99,68	101,25

Eine Probe Tripolith für Bauzwecke ergab bei der von Petersen[2]) vorgenommenen Untersuchung die daneben bemerkte Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Substanz. Letzterer bemerkt noch, dass im schwefelsauren Kalk eine kleine Menge anderer Schwefelcalciumverbindungen einbegriffen ist (0,40 Proc. Schwefel waren nicht als Schwefelsäure vorhanden) und die gefundene Magnesia als kohlensaure einbezogen wurde; im frisch gebrannten Material ist sie wohl theilweise kaustisch vorhanden. Nach Vorstehendem ist Tripolith entgegen der Patentschrift nichts anderes als ein durch etwas Kalk- und Magnesiacarbonat und Sand verunreinigter Gyps, welcher mit beiläufig $^{1}/_{10}$ seines Gewichtes Kohle oder Koks mässig gebrannt worden. Seine Eigenschaften stimmen mit denen des gebrannten Gypses überein; für Wasser ist er nicht undurchdringlicher wie Gyps und seine gerühmte rasche Erhärtung je nach der Behandlungsweise und verwendeten

1) Pharm. Zeitschrift für Russland 1881 p. 414.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 2363.

Wassermenge wechselnd. Den Vortheil rascheren Ersta
das mit Wasser angewendete Tripolithpulver nur, wenn
einem bestimmten Verhältniss zugegeben worden; nimı
reichlich Wasser, so kann die Erhärtung eines mit dem B
Verbandes Stunden lang dauern, nimmt man dagegen we
erstarrt die Masse vor Beendigung des Verbandes. Prof
welcher viele vergleichende Versuche mit Tripolith und G
hat, hält darnach ersteren nicht für geeignet, während
beim Vergleich von reinem Gyps in Mischungen mit
wesentlichen Unterschied von Tripolith gefunden hat.
bestandtheil des Tripoliths ist gebrannter Gyps und die
Verwendung zunächst zu berücksichtigen. Er soll nac
ihn herstellenden Fabrik mehr als doppelt so grosse Fe
als Gyps, in Wasser nicht zerfallen, als Luftmörtel wi
mörtel dienlich sein [2]). Letzteres ist offenbar nicht mögli
nach und nach von Wasser ausgewaschen wird; 1 Theil
bekanntlich in beiläufig 400 Theilen Wasser auf. P
1 Gewichtstheil Tripolith für Bauzwecke mit 3 Gewicht
nanntem Normalsand und der vorgeschriebenen Meng
100 Tripolith 60 Wasser, von welcher Mischung bei 15⁰
probe auf der Glastafel eine Abbindezeit von 25 Minute
den bestehenden Vorschriften zur Prüfung von Cement u
Probekörpern verarbeitet und deren nach 7, 28, 90 u
erlangte absolute Festigkeit geprüft im Vergleich mit
Portlandcement mittels des Michaelis-Frühling'sc
Hierbei ergab sich, dass gegenüber den Cementsandpı
Wasser wie an der Luft stetig fester werden, die Tripo
wohl auch an der Luft erhärten, wenn auch lange nich
jene, dass aber im Wasser nur die Cementproben stetig
zunahmen, die mit Tripolith hergestellten, an der Luft erl
körper aber schon nach einigen Tagen im Wasser weich g
und beim Berühren mit der Hand zerfielen. Die aus 1
Tripolith und 3 Theilen Normalsand mit dem nöthigen
Vorschrift angefertigten Probekörper ergaben in Mittel
suchen

nach 7	28	90	150	Tagen Erhärtung an der Luft
5,4	7,7	8,7	6,9	Kilogrm. Zugfestigkeit für den Quadratce

also nur etwa $^1/_3$ soviel als guter Portlandcement; dal
150 Tagen die Festigkeit schon wieder abgenommen. Au
seite des kleinen im Park der Frankfurter Patent- und
Ausstellung von Gebr. v. Schenk aus Tripolith hergest
hat sich nach wenigen Monaten nicht vortheilhaft v

1) Deutsche medic. Wochenschrift 1881 Nr. 15.
2) Vgl. Deutsche Bauzeit. 1881 p. 162; Zeitschrift f. tech
1881 p. 25.

bröckelte theilweise ab und wurde dunkel gefärbt, weil ein Theil des Gypses vom Regen ausgewaschen und Kohle zurückgeblieben war.

Als weissen Cement bezeichnet J. C. Bloomfield in Castle Caldwell, Irland (Engl. P. 1880 Nr. 738) ein Gemisch von 100 Theilen gebranntem Kalk, 5 Theilen Gyps und 100 Theilen gepulvertem Quarz.

Zum Härten von Cement, Kalk, gefärbtem oder ungefärbtem Gypsguss oder -Verputz oder Gyps- und Kalksteinen werden nach A. J. Magaud (D. R. P. Nr. 14,439) Lösungen von schwefelsaurem Zink, schwefelsaurem Eisen oder schwefelsaurem Kupfer verwendet. Man kann Cement- oder Kalk-Mörtel-Verputz mit diesen Lösungen verstreichen oder auch die Mörtelmischungen mit den Lösungen anrühren, wobei man dann den Kalk- und Cementgehalt sehr vermindern darf.

Um Sandsteine zu härten, tränkt sie Ch. Moreing in Spring Gardens, London (D. R. P. Nr. 12,605) mit einer Lösung von Soda, Potasche, Chlornatrium, Salpeter, Wasserglas o. dgl., trocknet und brennt beinahe bis zur Verglasung. Man kann der Lösung auch etwas Alaun oder Borax zusetzen und wird namentlich empfohlen, eine Lösung gleicher Theile Kochsalz und Alaun mit 1 bis 2 Proc. Borax zu verwenden. Zur Färbung der Steine setzt man der Lösung salpetersaures Eisen, Zinn oder andere Metalloxyde zu.

Cementkunststeinarbeiten und Marmorimitation[1]. Nach v. Froideville ist einer der Hauptübelstände für diese Fabrikation das Reissen des Cementes. Ein Cement reisst nicht, wenn er richtig behandelt wird. Wenn man ihm zu viel Wasser giebt, dass er eine glasartige Kruste bildet und nicht homogen in der ganzen Masse ist, dann muss er reissen und hat er erst Haarrisse, dann vernichtet ihn Nässe und Frost vollends. Ein zweiter grosser Fehler ist das Ausschlagen des Cementes; bei feineren Arbeiten ist dies ein vernichtender Fehler. Manche Cementsachen haben nie ausgeschlagen und behalten die Schönheit in Ton und Farbe; andere dagegen bekommen einen solchen Schimmel, dass sie unsauber und unansehnlich werden. Im Allgemeinen widersteht der Cement jeder Farbe und ist die Behauptung, man könne durch Farbenzusatz die Festigkeit des Cementes vermehren, nicht richtig (vgl. Jahresb. 1880 S. 517). Es wird ziemlich viel Farbe verlangt, wenn man das Wesen des Cementes überwinden und ihm die Farbe geben will, die man gerade braucht. Jeder Farbezusatz macht das Produkt aus der Masse mürber und es gehört verhältnissmässig mehr Cement zu dem Zusatz als ohne Farbe. Seit mehreren Jahren wurden bereits Kunststeine für Bordschwellen und Strassenrinnen nach Potsdam geliefert, welche sich gut bewährt haben. Die Rinnsteine haben die grösste Sauberkeit, und die Furcht, dass der Frost in Verbindung mit dem Erddruck, welcher von beiden Seiten hinzutritt, die

---

1) Verhandl. der Generalversamml. des Vereins deutscher Cementfabrikanten 1881.

Rinnen zerstören würde, ist unbegründet. Die Behauptung, dass Zusätze von gröbstem Schotter allmählich bis zu den feinsten Sandtheilchen dem Cement die grösste Haltbarkeit geben sollen, ist nur theoretisch richtig. Bei klein geschlagenem Granit, welcher mit Cement eine sehr bedeutende Festigkeit giebt, setzen sich die schweren Steintheile immer unten ab und hindern die Fabrikation; dagegen giebt der Zusatz von Granit zum Cement ohne Sand ein ganz vortreffliches Material. Bei dem Gymnasium zu Potsdam sind 2 Säulen in dieser Weise ausgeführt; diese tragen nicht allein ein Kreuzgewölbe, sondern auch die Säulen bis in die obersten Stockwerke. Diese Erfahrungen haben dazu geführt, den Cement mit Marmor zu verarbeiten ohne Sandzusatz, wodurch man Stücke von solcher Festigkeit bekommt, dass sie polirfähig sind. Es war die Aufgabe gestellt, 2 Meter lange freitragende Treppen, 20 Centim. eingemauert, mit einem Profil von 36 Centim. Auftritt und 16 Centim. Höhe herzustellen. Zur Probe sollten sie am freitragenden Ende mit einem Gewicht von 1500 Kilogrm. belastet werden. Es wurden nun Probestücke gemacht und nach 6 Wochen 4 Stufen versetzt, welche dann leicht 2700 Kilogrm. Belastung ertrugen. Eine grössere Last konnte nicht aufgepackt werden, weil das Mauerwerk anfing, sich zu heben. Man kann, wenn man nicht den Ausschlag zu befürchten braucht (der Ausschlag aber hört auf, wenn die Sachen erst polirt sind) die Verwendung jedenfalls mit Sicherheit um so mehr erwarten, weil die Kostenersparniss beinahe die Hälfte der wirklichen Granitarbeiten ausmacht. Für Terrazzo-Fussböden wird auch eine bedeutende Menge Cement verbraucht. Die Fabrikation des alten römischen Marmormosaiks zu Estrichen hat viele Jahrhunderte geruht und ist erst in letzter Zeit wieder zur Geltung gekommen. Die Italiener arbeiten ihn sehr einfach, indem sie die Marmorstückchen nach ihren Farben entweder zusammensetzen, oder die Terrazzo zu buntem Gewirr durch einander bringen. Sie nehmen als Unterlage eine Betonschicht, die sie aus Puzzolane herstellen und aus Ziegelstücken, und legen ihre Masse gleichfalls in Ziegelmehl; wenn sie nicht Puzzolane haben, dann nehmen sie wegen des langsamen Bindens den hydraulischen Kalk. Dies hat den grossen Fehler, dass die Bindemasse zwischen dem Marmor sich ausläuft und der Marmor stehen bleibt. Froideville führt sowohl die Betonschicht unter dem Terrazzo, als auch den Terrazzo selbst nur in Portlandcement aus und hat dadurch Arbeiten erzielt, welche eine vollständig gleichmässige Härte haben; z. B. haben Fluren nach jahrelanger Benutzung kein Ablaufen der Bindeschicht gezeigt, wie dies so häufig bei den italienischen Terrazzos vorkommt.

Künstliche Steinmassen. Zur Herstellung wetterbeständiger künstlicher Steine, welche entsprechend geformt zur Bekleidung von Gebäuden dienen sollen, mengt F. Winkelmann in Berlin (*D. R. P. Nr. 11,223) 30 Kilogrm. Marmorstücken von 2 bis 10 Millimeter Durchmesser mit 10 Kilogrm. Cement, 20 Liter Wasser und 125 Kubikcentim. Schwefelsäure. In die Formen fest eingestampft

oder gepresst, erhärtet die Masse nach einigen Tagen und wird dann geputzt, geschliffen und geölt, worauf die Stücke zur Verwendung fertig sind. — Nach Grünzweig und Hartmann in Ludwigshafen a. Rh. (D. R. P. Nr. 13,107) wird zerkleinertes Korkholz mit Cement, Sand, Thon, Kalkhydrat, Wasserglas und Haaren unter Zusatz von Wasser gemengt, in Formen gedrückt und an der Luft getrocknet. Die Steine sollen keine Feuchtigkeit aufnehmen und der Fäulniss nicht ausgesetzt sein. — W. H. Hoopes in Baltimore (D. R. P. Nr. 11,783) löst 5 Kilogrm. Perlasche in 1200 Liter Wasser, fügt 6 Liter eines Gemisches von 79 Th. Quarzsand, 13 Th. Wasser, 3 Th. Eisenoxyd, 4 Th. Thon, und 1 Th. Magnesia, vorher gebrannt und feingemahlen, dann 3 Kilogrm. wolframsaures Natrium, 104 Grm. Weinsäure, 500 Grm. kohlensaures Natrium und 1 Kilogrm. weinsaures Kalium hinzu. Diesem etwas sonderbaren Gemenge wird dann noch eine Mischung von 10 Th. Sand und 1 Th. Cement zugesetzt.

Zur Erzeugung von Kunstsandstein lässt man nach W. Michaelis in Berlin (D. R. P. Nr. 14,195) hochgespannte Dämpfe auf Gemenge von 10 bis 40 Th. Kalk- (oder Baryt- oder Strontian-) hydrat mit 100 Th. Sand oder kieselsäurehaltigen Mineralien bei Temperaturen von 130 bis 300° in dazu geeigneten Apparaten während einiger Stunden einwirken. Es entstehen Silicate, die eine harte luft- und wasserbeständige Masse bilden (S. 533).

Zur Gewinnung plastischer Kalk- und Dolomitmassen für künstlichen Marmor, feuerfeste Steine, Ofenfutter (S. 38) u. dgl. werden 2 Th. gebrannter Kalk oder Dolomit mit Essig angerührt, worauf man 1 Th. von vorher mit Essig oder Wasser gelöschtem Kalk oder Dolomit zusetzt. Nach A. v. Kerpely in Schemnitz (D. R. P. Nr. 11,348) ist die so erhaltene Masse so plastisch wie der fetteste Thon, erhärtet mit Dolomit oder Kalkpulver zu Steinen geformt in kurzer Zeit und brennen sich diese in Weissglühhitze rasch gar. Die durch Zusatz von Salzsäure zum Essig hergestellten Steine verhalten sich ähnlich.

A. van Berkel in Ehrenfeld bei Köln (D. R. P. Nr. 11,115) löscht zur Herstellung von Steinen, Platten, Röhren oder Dachziegeln gut gebrannten Kalk mit Wasser zu Pulver, welches mit Sand und der erforderlichen Menge Wasser gemischt entsprechend geformt wird. Man lässt die Stücke an der Luft abtrocknen und bringt sie dann in einen Kessel, welcher auf höchstens 120° erwärmt wird, während man die Luft auspumpt, um innerhalb einer halben bis höchstens einer ganzen Stunde das nicht gebundene Wasser zu entfernen. Nun wird auf etwa 150° erwärmter Theer, Asphalt u. dgl. eingelassen, 0,5 Atmosph. Ueberdruck gegeben, die überschüssige Masse ablaufen gelassen und nach dem Erkalten das fertige Fabrikat herausgenommen. In gleicher Weise sollen aus gebranntem Kalk und Thon hergestellte Steine behandelt werden. Formstücke werden aus gebranntem Kalk und Sägespänen hergestellt und dann in angegebener Weise mit Theer oder Asphalt getränkt. — Zur Herstellung von künstlichen

inen wird nach F. A. Richter in Rudolstadt (D. R. P. Nr. 13,770) Gemisch von gleichen Theilen Sand und Kreide und etwas Farbe ker, Englisch-Roth, Ultramarin, Kienruss und Anilinfarben) durch tz von 1/2 Theil Firniss unter starkem Umrühren zu einem feuchten rer verarbeitet, in Formen gepresst und etwa acht Tage bei einer peratur von 100 bis 150° getrocknet. Diese Steine sollen besonders Bausteine für Kinderspielzeug verwendet werden.

Zur Herstellung zusammengesetzter Mühlsteine len nach H. Schomburg in Berlin (D. R. P. Nr. 11,206, 12,943, 21 u. 14,715) Furchen und Mittel aus einem und demselben Stück estellt und zwar aus einer künstlichen Steinmasse, bestehend aus nesit und Quarz, welche Mischung jedem Mahlgut entsprechend hart weich zusammengesetzt werden kann. Der Magnesit wird calcinirt zu Pulver gemahlen. Er wird dann mit calcinirten Quarzstücken, rzsand oder Porzellanscherben gemengt und mit Wasser angerührt.

Nach J. Lohsse in Gruna (D. R. P. Nr. 15,689) werden zur rstellung von Marmorin gleiche Maasstheile von gemahlenem, hlämmtem und geglühtem Magnesit und von einer Auflösung von vefelsaurer Magnesia (1,90 spec. Gew.) innig gemischt. Die Masse l in eingeölte Formen gegossen. Sie lässt sich nach dem Erhärten warmem Seifenwasser waschen. — C. Bischof[1]) zeigt, dass der gnesiastein dem Schlackenangriff wesentlich zugänglicher ist, ein Schieferstein, und dass er sich sowohl pyrometrisch wie physika- ungünstiger verhält wie dieser.

Ein aus Irland in den Handel gebrachter Bauxit enthielt nach Seger[2]):

Thonerde	52,94 Proc.
Eisenoxyd	2,58
Kalk	0
Magnesia	0,20
Kieselsäure	4,82
Titansäure	6,34
Glühverlust	30,94

Durch Glühen steigert sich der Thonerdegehalt auf 76,7 Proc. nach könnte, bei der Anwesenheit von verhältnissmässig wenig Eisen- d unter Voraussetzung angemessenen Preises von dem Material für rfeste Produkte recht nützliche Verwendung gemacht werden. Ueber Rolle, welche die Titansäure in Beziehung auf Feuerfestigkeit spielt, noch keine ausreichenden wissenschaftlichen Untersuchungen vor- den. Ein Stück eines solches Bauxits, welches auf der Feuerbrücke Gasofens der Porzellanmanufactur dem Porzellanfeuer ausgesetzt de, zeigte sich nach dem Herausnehmen völlig porös und ohne Spuren Schmelzung oder glasiger Durchtränkung.

1) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 418.
2) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 228.

Ersatzmasse für Gusseisen, Stein, Thon und Cem W. Sonnet in Düsseldorf (D. R. P. Nr. 11,763) will 60 bis 80 Hochofenschlacke, 10 bis 20 Th. Sodarückstände oder Alkalien, 20 Th. Kalk, 1 bis 10 Th. Braunstein und 1 bis 10 Th. Diab einem kleinen Hochofen oder höheren Cupolofen zusammenschme so dass die Masse etwa folgende Zusammensetzung hat:

Kieselsäure	60
Kalk	10
Thonerde	10
Eisen- und Manganoxyd	8
Alkalien	12
	100

Die Masse soll hart und so zähe sein, dass sie sich wie Stal drehen lässt, gegen Luft, Wasser und Säuren so widerstandsfähig dass sie für Gas- und Wasserleitungsröhren, für Bausteine, Treppens und dergleichen Gegenstände verwendet werden kann.

Ueber das hygroskopische Verhalten der I materialien. Aus Versuchen von C. Lang[1]) folgt, dass fe Luft bei ihrem Durchgange durch trockne Baumaterialien deren D lässigkeit nicht vermindert, wenn der Stein wärmer als die Luft ist beide gleiche Temperaturen haben. Dagegen wird die Durchläss verringert, wenn die feuchte Ventilationsluft auf abgekühltes Ma trifft, namentlich wenn die Temperatur des Steines unter 0° liegt. bei Temperaturen über 0° noch vermindert die bei dem Durch feuchter Luft durch kälteres Material auftretende Wassercondens die Durchlässigkeit in höherem Grade, als dies der Berechnung sein sollte. Es wird dies seinen Grund darin haben, dass schon a Oberfläche und in den zunächst liegenden Schichten des kälteren S sehr viel Wasser sich niederschlägt. Feuchtes Material, welches Froste ausgesetzt wird, büsst an Durchlässigkeit mehr ein, als di rechnung, nach welcher diese Abnahme im Verhältnisse von 100 : stattfinden sollte, angiebt. Dieser Permeabilitätsverlust ist um so gr je feinkörniger der bezügliche Stoff ist.

Herstellung von Särgen aus Cement und G R. Lesse und A. Köppe in Bitterfeld (*D. R. P. Nr. 12,048) w die aus Holzleisten hergestellte Form des Sarges so mit Draht bez dass der Ueberzug von Gyps oder Cement dadurch festgehalten wi

Künstliche Schleifsteine. K. J. Steuer in Blas bei Dresden (D. R. P. Nr. 11,507) stellt dieselben aus 20 bis 7(Quarzsand, 70 bis 20 Th. Porphyr und 5 Th. Feld-, Kalk- oder I spath her, welche fein gemahlen und mit einer Lösung von 5 Th. W glas angemacht werden. Der gebildete Teig wird in Formen ge und bei hoher Temperatur gebrannt. Für härteste Schleifsteine s an Quarz reichste, für härteste Müllereiwalzen diejenige Mischun nommen werden, welche am meisten Porphyr enthält (vgl. S. 355)

1) Zeitschrift für Biologie 1880 p. 443.

Die Gesellschaft des echten Naxos-Schmirgels in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 13,292) schlägt vor, 100 Th. Kautschuk zu schmelzen, mit 25 Th. Schwefel und 450 bis 600 Th. Korund, Schmirgel, Flint u. dgl. zu mischen, in Formen zu pressen, welche auf 170 bis 280° erwärmt werden und schliesslich nach dem Herausnehmen aus der Form noch auf 300° zu erwärmen.

Zur Herstellung einer Formmasse für Spielwaaren und dergl. wird nach R. Martin in Sonneberg (D. R. P. Nr. 13,822) ein Gemenge von Thon, Wasser, Infusorienerde, Cellulose u. dgl. in Gypsformen gegossen, nach dem Erhärten in Wasserglaslösung getaucht und bei 100° getrocknet. — Zur Herstellung von Schmucksteinen wird nach Th. Müller in Breslau (D. R. P. Nr. 15,212) durch Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen dicht gemachtes und erforderlichenfalls mit Farbstoffen versetztes Zinkoxyd zu Steinen gepresst. Diese werden zur Erhärtung in eine concentrirte, neutrale Chlorzinklösung vom spec. Gew. 2 gelegt. Mosaike werden hergestellt durch Pressen des nach dem Befeuchten mit Salpetersäure geglühten Zinkoxyds in Metalleinfassungen, Härten der Steine mit Chlorzinklösung, Zusammenlöthen der Metalleinfassungen, Einpressen von dichtem Zinkoxyd in die Zwischenräume und Härten der Ausfüllmasse mit Chlorzinklösung.

Umwandlung von gewöhnlichem Achat in Onyx. Nach A. Dreher in Obertiefenbach, Birkenfeld (D. R. P. Nr. 12,767) werden die aus Südbrasilien eingeführten Achate zunächst in Form von Vasen und ähnlichen Kunstgegenständen geschnitten. Die Gegenstände werden dann in Salpetersäure gelegt, um Eisen und sonstige Unreinlichkeiten zu entfernen, dann getrocknet und so lange gebrannt, bis jede Spur Salpetersäure entfernt ist, da sonst die später angewendeten Basen nicht eindringen können. Nun werden die Steine in eine Lösung von 200 Grm. Aetzkali in 1 Liter Wasser gelegt, bis sie völlig davon durchdrungen sind, dann mit reinem Wasser abgewaschen. Sollen sie völlig milchweiss werden, so behandelt man sie in gleicher Weise mit einer Lösung von 200 Grm. Aetznatron in 1 Liter Wasser. Die mit Alkalien behandelten Gegenstände werden nun in kalte Salpetersäure gelegt, gut abgewaschen, langsam getrocknet und dann gebrannt. Die Gegenstände haben dann eine rein weisse Farbe und sind die Poren des Steines so geöffnet, dass die äussere Schicht jede beliebige Farbe annimmt, wenn sie nach dem Verfahren von Cullmann und Lorenz behandelt werden, während die innere Schicht blendend weiss bleibt. — Nach einem anderen Vorschlage von A. Dreher (D. R. P. Nr. 12,787) werden die in besprochener Weise mit Alkalien und Salpetersäure behandelten und gebrannten Steine mittels Schablone oder durch die Hand mit beliebigen Verzierungen in Graphit oder gewöhnlichen Bleistift versehen und zwar so, dass die gezeichneten Stellen die Abgrenzungslinien der Verzierungen bilden, zwischen denen mit einem Holzstäbchen Aetzkali oder Aetznatron aufgetragen wird. Sind dieselben genügend tief eingedrungen,

so legt man die Steine in Salpetersäure, trocknet und brennt wie vorh Die um die Verzierung herumliegenden Theile können beliebig mit Fa stoff versehen werden; die mit Kali behandelten Verzierungen nehn keine Farbe an.

Herstellung von Erdharzmörtel. Nach A. Riebeck Halle a. S. (D. R. P. Nr. 11,498) wird guter Kalkmörtel aus 1 T gelöschtem Kalk und 2 Th. scharfem Quarzsand hergestellt und Ruhe überlassen. Sobald er vollkommen abgebunden und erhärtet wird er zerkleinert und pulverisirt und mit auf 60° erwärmtem Erzha dem Nebenprodukt bei der Paraffin- und Mineralölfabrikation, gemen Soll der Mörtel namentlich gegen Wasser und Chemikalien Widerst leisten, so nimmt man auf 1 Th. Harz 2 Th. Kalkmörtel, hat das Mau werk aber höhere Temperaturen auszuhalten, 6 Th. Kalkmörtel. — I sogenannte Ponticement[1]), welcher namentlich in Wien als Mau putz verwendet wird, besteht aus

scharfem 1—2 Millim. grossem Sand . . .	50 Th.
Kalkpulver	15
Kolophonium	15
Leinölfirniss	20

Nach J. Sachs in Manchester (D. R. P. Nr. 14,718) werden G mische für Zeichenstifte, Abgüsse u. dgl. hergestellt du Zusammenschmelzen von Schwefel mit Kohle oder Silicaten, Met oxyden, unlöslichen Metallsalzen, mit pulverisirtem Schmirgel, Asb Schlackenwolle, Ziegelsteinen u. dgl., während weder Metalle n Metallsulfide zur Anwendung kommen sollen. — Nach Versuchen M. Glasenapp[2]) hatte ein Stück des im Handel vorkommen Spence-Metalles (Jahresb. 1880 S. 144) ein dunkel stahlgra oder graphitfarbenes, dabei mattes Ansehen, zeigte namentlich auf Oberfläche ein krystallinisch strahliges Gefüge mit Eisblumen ähnlic Zeichnungen und schien auf der Bruchfläche dem unbewaffneten A vollkommen homogen. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzur

Schwefel	64,47
Eisen	26,68
Kupfer	0,59
Antimon	Spuren
Sand und Silicate . .	5,79
Kohlesubstanz . . .	1,92
	99,45

Die mikroskopische Prüfung ergab, dass das angewendete Schwe metall Schwefelkies war, die Kohle erwies sich als Steinkohle. D nach ist die Zusammensetzung des Spence-Metalles folgende:

---

1) Thonindustrie-Zeit. 1881 p. 416.
2) Riga'sche Industrie-Zeit. 1881 p. 19.

Schwefel, frei . . .	33,68	
Schwefeleisen (FeS_2) .	57,17	Schwefelkies 58,06 Proc.
Schwefelkupfer (CuS) .	0,89	
Schwefelantimon . .	Spur	
Sand und Silicate . .	5,79	Gangart von Schwefelkies
Steinkohle	1,92	
	99,45	

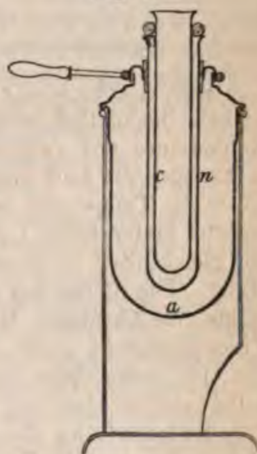
)as spec. Gew. des Spence-Metalles wurde zu 2,95, der Schmelz- bei 111° gefunden. Letzterer stimmt somit genau mit dem des 'els überein, was übrigens, da der Pyrit beim Schmelzen eine lerung nicht erleidet, vorauszusehen war. Die graue Farbe der ng rührt von feinst in der Masse vertheiltem Pyrit her, ent- :nd dem dunkelgrauen Strich desselben. Die Kohle ist wohl nur älliger Bestandtheil zu betrachten. Zur Herstellung dieses Ge- schmilzt man somit 1 Th. Schwefel und rührt das feine Pulver Th. Schwefelkies ein. Es ist somit kein Metall, sondern eine jener lange bekannten Mischungen von Schwefel mit dem Pulver ver- ner Mineralien, welche ihrer grossen Wohlfeilheit wegen an Stelle ıen Schwefels für die genannten Verwendungen empfohlen worden d denselben auch grösstentheils ersetzen können. Hierher gehört ie Zeïodolithmasse, die aus 19 Th. Schwefel und 42 Th. Glas- Sand, Granitpulver oder dem Pulver ähnlicher Mineralien her- wird und ausser für sonstige Zwecke auch als Material zur Er- g der Bleikammern für Schwefelsäurefabrikation empfohlen worden, r diesen Zweck nie zur Anwendung gelangt ist. Das in England ne Spence-Metall ist darnach eine neue, indess durchaus nicht erte Auflage des Zeïodolithes. Denn wenn auch der Schwefel die eilchen einhüllt und sie dadurch einigermaassen vor chemischen erungen schützt, so sollte man doch für derartige Mischungen :h indifferentere Mineralien nehmen, als den unter dem Einfluss mosphärilien leicht zur Oxydation neigenden Schwefelkies, dem ber der gewöhnliche Quarzsand entschieden den Vorzug verdient. ısdehnung der Masse bei dem Erstarren ist einzig auf Rechnung en Schwefels zu setzen, da dieser jene Eigenschaft bekanntlich in :ndem Maasse besitzt. Der Schwefelkies spielt dabei keine swerthe Rolle. Zur Aufbewahrung alkalischer Flüssigkeiten in :nce-Metall ausgekleideten Behältern kann trotz der Empfehlung finder nicht gerathen werden, da sich in diesem Falle unvermeid- lkalisulfide bilden würden; sauere Flüssigkeiten werden Eisen Der Preis von 100 Kilogrm. Spence-Metall von 32 M. ist ver- :mässig hoch.

---

urch einen mit Experimenten begleiteten Vortrag von Ferd. Fischer uf die Mittel verwiesen, wodurch derartige Explosionen möglichst ermieden werden können, und namentlich vor Anwendung offener lammen in mit Mehlstaub erfüllten Räumen gewarnt. Dennoch hat 1. März 1881 in der Dampfmühle von G. Schönert in Wurzen e verheerende Explosion stattgefunden, welche voraussichtlich darch entstanden ist, dass sich Mehlstaub aus der Mischkammer bei genügend geschlossener Thür an einer offenen Gasflamme im Vorraum tzünden konnte.

Aleuroskop von H. Sellnick in Leipzig (*D. R. P. Nr. 11,966). einem mit Oel gefüllten, durch eine Spiritusflamme heizbaren Kessel (Fig. 104) mit dem darauf schliessenden ckel durch einen Gummiring verbunden, d ein Reagensglas *n* eingesetzt, welches m Erhitzen des Oeles den Backraum det, während ein zweites Reagensglas *c* zu backenden Kleber aufnimmt. Dasbe wird durch einen umgelegten Gummig vor direkter Berührung mit dem sseren Glas *n* geschützt, lose eingesetzt, dass es leicht zur augenblicklichen Bechtung des Vorganges herausgenommen rden kann. Vergleichende Versuche erdern die Anwendung solcher gläserner ckformen von gleichem Durchmesser; h können mehrere solcher Apparate in em gemeinschaftlichen Kessel gefasst rden. Die Ausdehnung kann durch ein serhalb anzuhaltendes Maass gemessen rden (vgl. Jahresber. 1879 S. 680).

Fig. 104.



Wenn auch in vielen Fällen bei Mehluntersuchungen die kroskopische Untersuchung der Stärkekörner genügen wird, um über Abstammung eines Mehles zu entscheiden, so wird man doch bei der tersuchung von Gemischen die Gewebsüberreste mit berücksichtigen ssen. Um diese von der Stärke zu trennen, mischt Ch. Steenbuch[1]) Grm. Mehl mit 30 bis 40 Kubikcentimeter Wasser und fügt dann 0 Kubikcentim. kochendes Wasser zu. Andererseits werden 20 Grm. mahlenes Malz mit 200 Kubikcentim. kaltem Wasser 1 Stunde lang sgezogen, worauf man die erhaltene Diastaselösung abfiltrirt. Man st den Mehlkleister auf 55 bis 60° erkalten und fügt 30 Kubikcentim. n dem klaren Malzauszug zu, rührt um, stellt das Becherglas auf ein asserbad und hält die Temperatur 10 Minuten auf 55 bis 60°. Das misch wird dann in eine grössere Wassermenge gegossen; man decantirt ige Mal, giesst zuletzt die Flüssigkeit soweit möglich von dem Boden-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 2449.

satz ab und übergiesst diesen mit einer 1procentigen Natronlauge, schüttelt oder lässt einige Zeit bei 40 bis 50° stehen, so dass sich die Eiweissstoffe mit gelber Farbe lösen, und giesst dann wieder in eine grössere Wassermenge. Der ausgeschiedene Bodensatz enthält nun die organisirten Bestandtheile des Mehles ohne Stärke.

Bei der Bestimmung des Klebers im Mehle durch Kneten unter Wasser kommt es nach Bénard und Girardin[1]) sehr darauf an, ob der Teig sofort oder erst nach einiger Zeit verarbeitet wird. So lieferten 50 Grm. eines Teiges aus 2 Th. Mehl und 1 Th. Wasser frisch 2,655 Grm., nach $^1/_2$ Stunde 2,97 und nach 3 Stunden 3,065 Grm. bei 110° getrockneten Kleber. Die Verf. empfehlen die Bestimmung erst nach 3stündigem Liegen des Teiges vorzunehmen und den Kleber stets trocken zu bestimmen. — H. Krätzer[2]) bespricht die bekannten äusseren Kennzeichen der Güte des Mehles.

Die Untersuchung des Mehles mit Rücksicht auf den gegenwärtigen Stand der Mühlenindustrie und die vorkommenden Verfälschungen behandelten J. Nowak und A. Vogl auf der Versammlung des deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege zu Wien[3]). Darnach haben die neueren Fortschritte auf dem Gebiete der Mühlentechnik zur Verbesserung des Mehles wesentlich beigetragen. Trotz der grossen Erfolge, welche die Hochmüllerei errungen hat, fehlt es nicht an Vorurtheilen, welche sich an diesem Mahlverfahren stossen. Hauptsächlich wird eingewendet, dass das durch Hochmüllerei hergestellte Mehl einen geringeren Nährwerth habe, als das nach der alten Methode erzeugte, weil der Klebergehalt im ersteren geringer sei, als im letzteren. Dem gegenüber muss aber bemerkt werden, dass der Klebergehalt des Mehles weit weniger von dem Mahlverfahren, als vielmehr von dem Klebergehalt des Weizens nach seinem verschiedenen Standort bedingt ist, und dass der Klebergehalt in den verschiedenen Mehlsorten nicht so sehr verschieden ist, als man gewöhnlich glaubt; auch die feinsten Mehle bestehen über $^1/_{10}$ ihrer Masse aus Kleber. Zudem ist es nachgewiesen, dass ein zu grosser Klebergehalt im Mehle und Brode nicht ausgenützt wird, namentlich wenn zur Brodbackung grobes, schwarzes Mehl genommen wird. Wenn daher die chemische Analyse nachweist, es sei im schwarzen Mehle mehr Kleber, also mehr fleischbildender Nährstoff, enthalten, so ist damit noch nicht bewiesen, dass die das Schwarzbrod geniessende Person diesen grösseren Nährwerth auch ausnützt[4]). Thatsächlich wählt das Publikum mit Vorliebe weisse feine Mehle. Jeder weiss, dass das Gebäck aus feinem Mehle einen ganz besonderen Wohlgeschmack und Wohlgeruch besitzt, der dem Gebäck aus schwarzem Mehle oft gänzlich fehlt. Dieser gute Geschmack begünstigt sicherlich die Verdaulichkeit der damit be-

1) Journ. Pharm. Chim. 4 p. 127.
2) Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1881 p. 465.
3) Dessen Sitzungsbericht p. 184.
4) Vergl. Ferd. Fischer, Die menschlichen Abfallstoffe 1882 p. 2.

n Speisen und die schöne weisse Farbe steigert den Appetit. Der uch des Auszugsmehles ist demnach nicht blos eine Geschmacks- sondern erweist sich auch für die Ernährung als vortheilhaft.

Venn nun die moderne Mühle Mehle von der grössten Reinheit einheit erzeugt und ihr Bestreben dahin geht, alles Fremdartige cheiden, jede Verunreinigung zu beseitigen, so ist um so mehr zu rn, dass in der jüngsten Zeit Fälle vorkamen, bei welchen das ühevollem Wege mit Sorgfalt gewonnene reine Mehl gerade mit 1 Substanzen gefälscht und verunreinigt wurde, die vorher in der aus dem Getreide ausgeschieden wurden. So ist es vorigen Jahres terreich vorgekommen, dass gutes reines Mehl durch Beimengung Mehles, welches durch Vermahlung verschiedener Unkrautsamen nen war, gefälscht wurde. Es wurden nämlich die bei der Reinigung treides vor dessen Vermahlen als Abfall in grosser Menge sich nden werthlosen oder gesundheitsschädlichen Sämereien von ge- Mühlen bezogen, in denselben vermahlen und das so erhaltene utsamenmehl normalem Cerealienmehl in betrügerischer Weise zu- . Diese Abgänge der Getreidereinigung werden in der Scheuer der Mühle unter dem Namen Ausreuter gesammelt und als Raden 'icken verkauft. Sie sind sogar Gegenstand des Verkehres auf 1 Frucht- und Mehlbörsen und grosse Mengen davon sollen aus eich (als *criblures*) nach Deutschland ausgeführt werden. Für lich dienen sie allerdings nur als Viehfutter, namentlich zur g des Hornviehes (eine Verwendung, die mit Rücksicht auf ihren rreichen Gehalt an verdächtigen, selbst unzweifelhaft giftigen dtheilen verwerflich ist), gelegentlich aber auch als betrügerische igung zu Mahlprodukten, welche zum menschlichen Genusse be- sind. Ausser Hafer und Wicken sind die Früchte verschiedener ieen, darunter jene des tauben Hafers *(Avena fatua)*, der Roggen- *(Bromus secalinus)* und des Taumellolch *(Lolium temulentum)*, jene einiger Compositen, insbesondere der Kornblume *(Centaurea s)*, und einiger Umbelliferen (namentlich der Möhre, *Daucus*), constant auch die Fruchtkapseln des Klatschmohnes *(Papaver t)*, die Samen des Ackerwachtelweizens *(Melampyrum arvense*; ihresber. 1880 S. 533), des Ackerklappertopfs *(Rhinanthus hir-* häufige Beimengungen des Getreides. Die Raden bestehen der ache nach aus den Samen der Kornrade *(Agrostemma Githago)*; n enthalten sie noch verschiedene andere Samen und Früchte, je ler Gegend, aus welcher das betreffende Getreide stammt, ins- ere jene des Feldrittersporns *(Delphinium consolida)*, die Früchte ndenartigen Knöterichs *(Polygonum convolvulus)*, die Samen der vinde *(Convolvulus arvensis)* u. a. Die Wicken bestehen zum n Theil aus den Samen verschiedener Leguminosen *(Vicia, us, Ervum, Medicago* u. a.) und Cruciferen *(Raphanistrum, r, Brassica, Camelina* u. a.), neben oft ansehnlichen Mengen bkräutern *(Galium spurium)* und den Samen des Kuhseifenkrauts

satz ab [illegible] Samen gelangen ins Mehl
schüttel[illegible] besondere jene der Kornrade, der
Eiwei[illegible] Menge, während die ölreichen, horn-
grösser[illegible] reien Früchte im feinen Mehle gänz-
organi[illegible] grössere Mengen von Unkrautsamen-
B[illegible] gefälscht. Die Untersuchungen sehr
unter [illegible] Cerealienmehle (Weizen-, Roggen-,
an, [illegible] Jahre in Wien von Prof. Vogl im amt-
liefer[illegible] worden, haben bewiesen, dass die Fälschung
2,65[illegible] mehl thatsächlich vorkommt, obwohl dabei
110° [illegible] kommen. Der Gehalt des Cerealienmehles
nach [illegible] selten ein beträchtlicher. Vogl untersuchte
tro[illegible] Proc. Wicken und Raden enthielten. Das
K[illegible] grosser gesundheitlicher Bedeutung ist, wird
[illegible] davon, dass Beimengungen selbst un-
[illegible] den Nährwerth des Mehles herabsetzen, so
[illegible] viele, welche den Geschmack, die Farbe
[illegible] ckes nachtheilig verändern, oder die Backfähig-
[illegible] chtigen, oder gesundheitswidrige Eigenschaften
[illegible] Erbsen und Linsen das Mehl und Brod gelblich und
[illegible] schmackhaft; Wicken machen das Mehl dunkel und
[illegible] herab; die Labkräuter machen es blau, des-
[illegible] weizen (*Melampyrum arvense*), der das Mehl auch
[illegible] giftige Substanzen sind hauptsächlich der Taumel-
[illegible] rade zu erwähnen. Das Mutterkorn dagegen hat
[illegible] nicht mehr die Bedeutung, welche ihm bezüglich
[illegible] Vorkommens als Beimengung von Getreide und
[illegible] zukam. Ehemals mag es immerhin reichlicher
[illegible] Getreide und Mehl vorgekommen sein, jetzt wird
[illegible] gung jedenfalls zu den Seltenheiten gehören, denn,
[illegible] wöhnlich, entfernt man das Mutterkorn mittelst Putz-
[illegible] in der Scheune nahezu vollständig. Desshalb hört
[illegible] nichts mehr von der Kribbelkrankheit, welche noch
[illegible] hundert an vielen Orten endemisch auftrat und zahl-
[illegible] opfer forderte. Wichtig sind die Samen des Lollium
[illegible] Die Lolliumsamen, die Früchte des *Lollium temu-*
[illegible] dem Hafer ähnlich, sind aber grau, etwas schmäler und
[illegible] enthalten ein scharf narcotisches Gift, dessen Natur noch
[illegible] kannt ist. Die Kornradesamen von *Agrostemma Githago*
[illegible] der dünnen, spröden Samenschale einen gelb grün-
[illegible] welchen ringförmig ein reinweisses Eiweiss (*Endosperm*)
[illegible] Samen bergen ein schon in kleiner Menge heftig wir-
[illegible] Githagin genannt, eine Verbindung, welche in chemischer
[illegible] reizend auf Haut und Schleimhaut einwirkt, so dass
[illegible] Anwendung sehr rasch sich weit ausbreitende Ge-
[illegible] Das Riechen an diesem Pulver erzeugt sofort hef-

tiges Niessen. Githagin, innerlich genommen, tödtet kleine Thiere (Tauben, Hühner) schon bei sehr geringer Gabe. Gerade diese giftige Kornrade ist es, welche den überwiegenden Theil des Unkrautmehles bildet, das dem normalen Cerealienmehl beigemischt wird. Damit ein normales Mehl durch den Zusatz des Kornrademehles in seinem Aussehen nicht verändert werde, wird die Vermahlung der Rade in der Art vorgenommen, dass die dunkel gefärbte Samenschale vollständig beseitigt und nur der blendend weisse Eiweisskörper vermahlen wird. Dieser gewissenlose Vorgang ist um so gefährlicher, als das Mehl durch Zusatz von Agrostemma-Mehl eine schöne weisse Farbe erhält und den Käufer darum glauben lässt, dass er eine Waare vor sich habe von vorzüglicher Qualität. Prof. Vogl hat Proben von ungewöhnlich schönem, weissem Roggenmehl zu untersuchen Gelegenheit gehabt, welche einen sehr reichen Gehalt an Kornrade zeigten. Es ist daher die häufig in Büchern zu findende Angabe, dass Kornrade das Mehl bläulich mache, ganz unverständlich. Durch diese Fälschung wird ein guter Theil jener gesundheitlich bedenklichen Unzugehörigkeiten, welche durch Putzen und Reinigen des Getreides ausgeschieden wurden, wieder in's Mehl gebracht.

Weiter werden zur Fälschung des Mehles den Mehlsorten von höherem Preiswerth billigere Mehle beigemischt. Sehr oft wird Roggenmehl mit minderen Sorten des Weizenmehles gefälscht. Die sogenannten Weizenhintermehle sind nämlich zu gewissen Zeiten so billig, dass es sich lohnt, sie dem Roggenmehl zuzusetzen. Beimengungen anderer Mehle kommen nur beim Weizenmehl und das nur selten vor, da ein solcher Vorgang dem Consumenten bei Prüfung der Mehlwaare und bei Verwendung des Mehles zu Speisen leicht erkennbar wird und überdies Mehl der Erbsen, Linsen, Bohnen (vgl. Jahresb. 1878 S. 751), Mais nicht viel billiger als Weizenmehl ist. Eine andere Art der Mehlfälschung besteht in der Beimengung von Mehl aus sogenanntem ausgewachsenen (d. i. bereits keimendem) Getreide zu normalem Mehle (bez. in der Vermahlung eines Gemenges von normalem und ausgewachsenem Getreide), wobei es sich fast immer nur um Beimengung von ausgewachsenem Weizen zum Roggen handelt. Es ist dies eine Fälschung, welche in Jahren mit regnerischem Sommer nicht selten vorkommt und im Vorjahre vielfach geübt wurde. Das Brod aus einem solchen Mehle geht nicht gut auf, wird speckig, ungeniessbar. Nebst vegetabilischen Beimengungen sollen dem Mehle mitunter auch mineralische Substanzen zum Zwecke der Gewichtsvermehrung zugesetzt worden sein. Hauptsächlich sollen es Gyps, Schwerspath, Thon und Kreide sein, welche als Verfälschungsmittel in Anwendung kamen. Ausser diesen Fälschungen ist auch das Verderbniss des Mehles durch schlechte Aufbewahrung von gesundheitlichem Interesse. Das Mehl der Flachmühlen zeigt wegen der mangelhaften Behandlung beim Mahlprocess eine geringe Haltbarkeit, das der Hoch- und Kunstmühlen ist lange Zeit haltbar, wenn es trocken ist und in trockenen, luftigen Räumen lagert.

Wenn auf Mehl Feuchtigkeit und Wärme ungehindert einwirken, zersetzt es sich leicht, ändert die Farbe, den Geruch und Geschmack. Der Geruch wird dumpfig, der Geschmack ranzig, die Farbe grau oder röthlich; es wandern Milben ein, es bilden sich Schimmelpilze anfangs auf der Oberfläche, später auch in der Tiefe und das Mehl verwandelt sich in eine äusserst übelriechende, widrig bitter schmeckende, stellenweise klumpige, bräunliche oder grünliche Masse. Schon ein geringes Dumpfigsein macht sich durch den Geschmack des daraus bereiteten Gebäckes fühlbar. Ein höherer Grad von Verderbniss macht das Mehl gänzlich unbrauchbar. Die Erscheinungen, durch welche sich diese Verderbniss des Mehles kundgiebt, bezeichnet man als „Mulstrigwerden". Bei dem Mulstrigsein des Mehles gehen die unlöslichen Kleberstoffe mehr oder weniger in lösliche über, in dem Maasse, als die saure Beschaffenheit zunimmt. Hauptsächlich dem Kleber kommt die Eigenschaft des Getreidemehles zu, mit Wasser einen zusammenhängenden Teig zu bilden. Diese Eigenschaft büsst der bei der Verderbniss des Mehles löslich gewordene Kleber gänzlich ein. Der Teig bleibt weich, klebend, steigt nicht hoch, sondern er geht in die Breite. Ein solches Mehl ist nicht mehr backfähig.

Die Untersuchung des Mehles hat sich somit auf zwei verschiedene Fragen zu erstrecken: zunächst soll ermittelt werden, ob das Mehl qualitätsmässig, unverdorben, backfähig, normal trocken ist, und dann muss festgestellt werden, ob dem Mehle Stoffe beigemengt wurden, die demselben seiner Wesenheit nach nicht angehören, das heisst, ob es die erwähnten Verfälschungen erlitten hat. Dabei ist zu berücksichtigen, dass nicht nur allein das Mehl verschiedener Getreidearten unter sich verschieden ist, sondern dass auch dieselbe Getreideart Mehl verschiedener Qualität liefern kann. Es hängt das namentlich von dem Boden ab, auf dem das Getreide gebaut wurde, von dem Klima, von dem Alter und insbesondere von der Art der Vermahlung. Die Bestimmung der chemischen Bestandtheile: Eiweiss, Stärke, Cellulose, Asche hat desshalb nur einen relativen Werth und reicht nicht aus, um über praktische Fragen der Nahrungsmittelpolizei verwerthbare Aufschlüsse zu geben. In sanitärer Beziehung handelt es sich hauptsächlich darum, ob das zu untersuchende Mehl qualitätsmässig, unverdorben, backfähig, trocken und unverfälscht ist. Mit Rücksicht auf diese Bedürfnisse des gesundheitlichen Standpunktes mögen nachfolgende Methoden angeführt werden. Die Prüfung auf Verderbniss des Mehles geschieht zunächst mittels der Sinne. Während gutes Mehl einen milden Geruch, einen milden, kaum merklichen Geschmack, eine weisse (bei feinem Weizenmehl ins Gelbliche spielende Farbe) besitzt und sich zwischen den Fingern zart und fein anfühlt, findet man bei verdorbenem Mehl den Geruch dumpfig, den Geschmack scharf, ranzig, unangenehm, die Farbe matt röthlich, die Consistenz klumperig. Bei näherer Untersuchung findet man auch Milben und Schimmelpilze. Weitere Anhaltspunkte, ob ein Mehl verdorben ist, kann man durch Bestimmung der

Menge der löslichen Substanzen im Mehl erhalten. Gesundes Mehl enthält etwa 5 Proc. im Wasser lösliche Theile; im verdorbenen, beim Mahlen überhitzten, aus gekeimtem Getreide stammenden, oder bei der Aufbewahrung feucht gewordenem Mehle findet man grössere Mengen (bis 18 Proc.) löslicher Substanz. Die Bestimmung der festen Bestandtheile wird in einfacher Art vorgenommen, indem man eine gewogene Menge von Mehl mit Wasser vollständig auszieht, und den bei 120° getrockneten Rückstand abwägt. Der Feuchtigkeitsgehalt eines Mehles lässt durch Erwärmen auf 110° sich allerdings genau bestimmen, allein diese Bestimmung giebt nur in den seltensten Fällen verwerthbare Aufschlüsse darüber, ob ein Mehl normal feucht ist oder zum Zwecke der Gewichtsvermehrung feucht gemacht wurde. — Das Mehl besitzt die Fähigkeit, an der Luft grosse Mengen von Feuchtigkeit aufzunehmen, ohne dass es kennbar wäre. Trockenes, aus der Mühle kommendes Getreide kann beim Aufbewahren in feuchten Räumen durch Wasseraufnahme bis 10 Proc. an Gewicht zunehmen. Nicht selten benutzen Mehlverkäufer diese Eigenschaft in betrügerischer Absicht und lagern aus der Mühle bezogenes Mehl in feuchte Räume ein, um an Gewicht zu gewinnen. Es ist durch Versuche festgestellt, dass der Wassergehalt normaler Mehle von 8 bis 18 Proc. schwankt; es kann demnach erst ein über 18 Proc. hinausgehender Wassergehalt als Beweis eines absichtlichen Wasserzusatzes gelten.

Um die Backfähigkeit eines Mehles zu prüfen, muss die Beschaffenheit des Klebers am besten mittels Aleurometer (S. 565) ermittelt werden.

Das Vorhandensein mineralischer, zum Zwecke der Gewichtsvermehrung beigesetzter Substanzen verräth sich, wenn diese Beimengungen in erheblicher Menge zugesetzt wurden, schon durch ein erhöhtes specifisches Gewicht der Waare. Dasselbe beträgt bei reinem oder gut getrocknetem Weizenmehl 0,60 bis 0,62, bei Roggenmehl 0,53 bis 0,55, während es durch jede Art mineralischen Zusatzes merklich erhöht wird. Ein einfaches Verfahren ist auch das Schütteln einer Portion des stark angefeuchteten Mehles mit Chloroform (Jahresb. 1879 S. 679). Der genaue quantitative Nachweis der mineralischen Zusätze geschieht mittelst Veraschung einer gewogenen Portion des Mehles. Im Allgemeinen beträgt die Asche des Mehles nur bis zu 1 Proc., was darüber ist, ist als ungehörig zu betrachten (Jahresbericht 1878 S. 752). Zur chemischen Prüfung des Mehles auf Beimengung von Unkrautsamen bedient sich Vogl einer Mischung von verdünntem (70 Proc.) Alkohol mit 5 Proc. Salzsäure (Jahresb. 1880 S. 533). Er hat gefunden, dass bei dieser Behandlung reines Weizen- und Roggenmehl rein weiss bleibt und die Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint; nur bei gröberen Mehlsorten nimmt letztere einen leichten Stich ins Gelbliche an. Auch nach wochenlangem Stehen tritt keine Veränderung ein. Reines Gersten- und Hafermehl und ebenso Mais- und Erbsenmehl geben eine rein blassgelbe Flüssigkeit, Kornrademehl und ebenso das Mehl des Taumellolchs

färbt diese gesättigt orangegelb, Wickenmehl schön purpurroth, Mutterkornmehl blutroth. Eine Beimengung von Kornrade zu Weizen-, Roggen- oder Gerstenmehl verräth sich (schon bei 5 Proc.) durch eine deutlich orangegelbe Färbung der Probeflüssigkeit; eine solche von Wicken giebt dieser (bei etwa 5 bis 10 Proc.) eine schön rosenrothe, bei grösserem Gehalte eine deutlich violette Färbung, während ein Gehalt an Mutterkorn sie (bei 5 Proc. schon intensiv) fleischroth färbt. Eine Beimengung von Gersten-, Hafer- und Maismehl zu den oben angeführten Mehlsorten giebt sich durch eine rein blassgelbe Farbe der Flüssigkeit zu erkennen. Daran schliesst sich die Prüfung unter dem Mikroskop bei einer Vergrösserung von etwa 250 bis 300. Kornrade charakterisirt sich durch die ganz eigenthümlichen, vorwiegend spindel-, spulen-, flaschen- oder eiförmigen, seltener kugeligen oder eirunden Stärkekörper von 0,02 bis 0,1 Millim. Länge, welche meist zu mehreren, dicht an einander gedrängt, den Zellenraum ausfüllen. Jeder dieser Stärkekörper (Fig. 105) besteht aus winzigen, fast molecularen, kugeligen Stärkekörnchen, welche, ohne sich gegenseitig zu berühren, in eine homogene, farblose, wie Vogl vermuthet, wesentlich aus Githagin und Schleim bestehende Masse eingelagert sind. Dadurch erhalten diese Gebilde ein eigenthümlich granulirtes Aussehen. In Wasser zerfallen sie langsam, indem sich die homogene Grundmasse löst und die Stärkekörnchen frei werden, die alsbald in lebhafte Molecularbewegung gerathen; beim Erwärmen im Wasser oder im verdünnten Weingeist lösen sie sich auf. Lässt man auf im Wasser oder

Fig. 105.



Fig. 106.



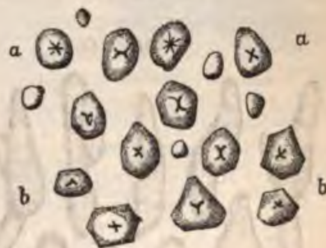
Glycerin liegende Schnitte aus dem Endosperm Wärme allmälig einwirken, so quellen die Stärkekörner auf und bei Zusatz von Jodlösung erscheint der ganze Zellinhalt blassblau, mit Chlorzinkjod färben sich die Stärkekörper allmälig ganz blau. Diese Stärkekörper sind so charakteristisch, dass sie sich sehr leicht im Cerealienmehl nachweisen lassen und auch vollkommen ausreichen, um die Beimengung von Kornrade zu erkennen. Wicken verrathen sich im Cerealienmehl bei der mikroskopischen Prüfung einmal durch ihr Stärkemehl (Fig. 106), welches in Grösse, Form und sonstigen Eigenthümlichkeiten seiner Körner im Allgemeinen übereinstimmt mit dem Stärkemehl der gewöhnlichen als Nahrung verwendeten Hülsenfrüchte, dann auch durch einzelne mit solchen Stärke-

körnchen neben reichlichem, feinkörnigem, protoplasmatischem Inhalt gefüllten Zellen oder Zellengruppen aus dem Gewebe der Keimlappen. Diese sind im Allgemeinen kleiner und dickwandiger als die Zellen des Mehlkörpers der Cerealien und zeigen gewöhnlich lufterfüllte (schwarze) Zwischenzellenräume. Auch der Nachweis der Fälschung des Mehles durch Beimengung anderer Mehlsorten[1]) und des etwaigen Vorhandenseins von Lollium und Mutterkorn wird am besten mit Hülfe des Mikroskopes vorgenommen. Für die mikroskopische Untersuchung des Mehles sind die wichtigsten Formelemente die Stärkekörnchen. Bezüglich dieser Merkmale ist hervorzuheben, dass Roggen, Weizen und Gerste durch linsenförmige, von der Fläche gesehen, scheibenrunde, grosse Stärkekörner, von denen einzelne concentrische Schichtung und centralen Kern oder Kernspalt zeigen, charakterisirt sind; beim Roggen und Weizen sind die sehr leicht auffindbaren Querzellen (der Fruchtsamenhaut) verdickt, grobgetüpfelt, die Kleberschicht ist einfach, Spelzenelemente fehlen; Roggen hat grössere Stärkehörner (36 bis 47 Millim.) als der Weizen (30 bis 36 Millim.); Gerste (Fig. 107) charakterisirt sich durch nicht verdickte Querzellen, durch eine mehrfache Kleberschicht, durch Anwesenheit von Spelzenelementen und kleinen Stärkekörnchen (22 bis 28 Millim.). Mais (Fig. 108) ist leicht zu erkennen an den einfachen, scharf- oder gerundet-kantigen Stärke-

Fig. 107.



Fig. 108.



körnchen von 10 bis 25 Millim. Grösse, die mit sternförmigen, oft ansehnlichen Kernhöhlen versehen sind. Hafer und Taumellolch haben kleinere und grössere zusammengesetzte Stärkekörnchen von sphärischer Gestalt; letztere sind aus sehr zahlreichen Theilkörnchen zusammengesetzt. Beim Hafer (Fig. 109 S. 574) sind die ganzen Körner im Allgemeinen kleiner (18 bis 36 Millim.), ihre Theilkörnchen grösser (3 bis 7 Millim.) als beim Taumellolch (Fig. 110 S. 574), bei dem die ganzen Körner bis 80 Millim. im Längendurchmesser erreichen. Mutterkorn lässt sich mikroskopisch nachweisen an einzelnen Fragmenten eines äusserst engmaschigen Gewebes (Fig. 111 S. 574), dessen Zellen reichlich Fett, aber keine Spur von Stärkemehl enthalten. Die Zellen der äussersten Gewebe-

1) Vergl. K. Birnbaum, Das Brodbacken 1878 p. 92.

schicht des Mutterkorns sind überdies Träger eines Farbestoffes, der die schwarzviolette Farbe der Oberfläche des Mutterkorns bedingt. Dieses Pigment wird bei Zusatz schwefel- oder salzsäurehaltigen Alkohols mit rother Farbe gelöst. Durch die mikroskopische Untersuchung kann auch die Anwesenheit von Mehl aus ausgewachsenem Getreide erschlossen werden. In den keimenden Früchten wird das Stärkemehl,

Fig. 109.



Fig. 110.



Fig. 111.



welches darin bekanntlich als Reservestoff aufgespeichert ist, verändert, aufgelöst. Die Stärkekörner zeigen mehr oder weniger auffallende Veränderungen ihrer Form und Structur, welche von der allmälig erfolgenden Verflüssigung der Stärkesubstanz und der Zerstörung des Korns herrühren. Am Stärkekorn sind nämlich zahlreiche Lücken, Löcher und kanalartige, dem Verlaufe der Schichten folgende, zum Theil auch verzweigte, mit Luft erfüllte Räume wahrzunehmen; viele Körner sind ganz geschrumpft, collabirt, von unregelmässiger Form u. s. w. Findet man in einer Mehlprobe eine grössere Menge derart veränderter Stärkekörner, so kann man daraus auf die Anwesenheit gekeimter Cerealienfrüchte schliessen.

Zur Bestimmung des Mutterkornes im Mehl übergiesst Pöhl[1]) 15 Grm. Mehl mit 30 Kubikcentim. Aether und 3 Tropfen Schwefelsäure, filtrirt die ätherische Lösung ab, wäscht das Mehl so lange auf dem Filter mit Aether aus, bis er 30 Kubikcentim. Filtrat erhalten hat und fügt dann zu letzterem 20 Kubikcentim. einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat hinzu, wobei der Farbstoff des Mutterkorns mit roth-violetter Färbung in die wässerige Lösung übergeht, welche er mittels des Scheidetrichters trennt und colorimetrisch mit auf gleiche Weise hergestellten Auszügen aus Mehl mit 1 und 5 Proc. Mutterkornzusatz vergleicht.

Zur Untersuchung von Mehl und Brod. Ein unangenehm schmeckendes Brod hatte nach C. Bernbeck[2]) folgende Zusammensetzung:

1) Pharm. Zeitschrift für Russland 1881 p. 933.
2) Pharm. Zeit. 1880 Nr. 98; Pharm. Centralh. 1881 p. 247.

Feuchtigkeit	42,8
Aschengehalt	0,632
Kochsalz	0,78
Dextrin	16,8
Glycose	4,2
Stärkmehl und Proteïnkörper	34,788
	100,000

Der süssliche Geschmack des Brodes erklärt sich demnach aus dem auffallend hohen Gehalt an Glycose. Da auch das verwendete Mehl viel Dextrin und Glycose enthielt, so konnte hier keine Verfälschung mit Maismehl vorliegen, sondern diese unliebsame Erscheinung lediglich auf eine Art Mälzung des Getreides zurückgeführt werden, welche dasselbe durch das feuchte Wetter während der Ernte im Herbste 1880 erlitten hatte. — Eine Probe Weizenmehl schmeckte anfangs mild, dann im Schlunde anhaltend kratzend, der Geruch war dumpfig; die mikroskopische Untersuchung ergab unverfälschtes Weizenmehl, welches jedoch auf Lackmuspapier sauer reagirte. Da aber das damit geschüttelte Wasser neutral blieb, so musste die vorhandene Säure in Wasser unlöslich sein. Der sauer reagirende Aetherauszug hinterliess beim Verdunsten ein klares, gelbes Fett, welches stark sauer reagirte. Somit war durch Zersetzung des Weizenfettes freie Fettsäure gebildet, welche das Mehl zum Genuss unbrauchbar machte. Da das fragliche Mehl in seiner sonstigen Zusammensetzung normal war, so durfte angenommen werden, dass die Umsetzung des Weizenfettes, schon in der Frucht selbst, vor dem Verarbeiten zu Mehl, sei es durch Einwirkung der Atmosphärilien, Alter des Weizens oder mangelhafte Ernte u. dgl. begonnen hat. Es dürfte diese Annahme um so grössere Berechtigung haben, da das Fett gleichmässig in dem Mehle vertheilt war und das Mehl aus allen Theilen entnommen gleich sauer reagirte.

E. Geissler[1]) untersuchte ein Roggenmehl, welches sich sandig anfühlte, beim Kauen zwischen den Zähnen knirschte, dabei aber nur 0,88 Proc. Asche gab und beim Kneten unter Wasser in der Gaze einen gelblichen Rückstand hinterliess, welcher getrocknet 15 Proc. des angewandten Mehles betrug, durchaus nicht wie Kleie aussah und auch nur 0,2 Proc. Asche lieferte. Unter dem Mikroskop zeigte derselbe ganz unverkennbar die wohlcharakterisirten Maisstärkekörnchen, unter denen sich nur ganz vereinzelt ein Roggenstärkekorn befand. Es waren diesem Roggenmehl demnach 15 bis 20 Proc. Maismehl zugemischt, ein Befund, der durch den Lieferanten nothgedrungen bestätigt wurde. Brachte man das Mehl direkt unter das Mikroskop, so liess sich das Maismehl wohl auch erkennen, es fielen Gruppen vereinigter Stärkekörner auf, die sich bei Roggenmehl, dessen Stärkekörner einfach und von gerundeten Flächen begrenzt sind, nicht finden; der Befund war aber lange nicht so sicher, als in dem ausgekneteten Mehle. Beim Abschlämmen des Mehles, eine Operation, die bei allen mikroskopischen

1) Pharm. Centralh. 1881 p. 248.

Mehluntersuchungen auf das Dringendste zu empfehlen ist, fand sich in den erst abgegossenen Portionen fast nur Roggenstärke, erst zuletzt Maisstärke. Mais kann wahrscheinlich seines hohen Fettgehaltes wegen nicht so fein vermahlen werden, als andere Körnerfrüchte, daher vielleicht die hier gefundene Beschaffenheit desselben.

Die unangenehme Eigenschaft des Maismehles, in dem damit gemischten Roggen- oder Weizenteig die Feuchtigkeit während des Backens aufzusaugen und in Folge dessen ein rissiges und rasch austrocknendes Gebäck zu geben, soll nach P. Bahr und R. Brock in Hamburg (*D. R. P. Nr. 11,558) durch folgendes Verfahren beseitigt werden. Man erwärmt 100 Th. Maismehl in einem Knetapparat auf 40°, setzt 105 Th. kochendes Wasser hinzu, mischt und nimmt die 80° warme Masse heraus. Dieselbe muss hierauf 12 Stunden lang in Trögen bis auf 28 bis 30° abkühlen und wird dann zur Hälfte dem sogenannten Hefenstück oder Vorteig hinzugesetzt, während die andere Hälfte beim Fertigmachen des Teiges untergemischt wird. Sind nach vorstehendem Verfahren 30 Th. Maismehl vorbearbeitet worden, so wird demselben im Ganzen der Teig von 100 Th. Weizenmehl beigemischt. Für Roggenmischbrod kann der Maiszusatz von $33^1/_3$ Proc. erhöht werden. Das hierfür bestimmte Maismehl wird jedoch nur auf 30° erwärmt und nach dem Mischen mit heissem Wasser schon bei einer Temperatur von 65° aus der Knetmaschine herausgenommen.

Die Teigknetmaschine von N. Heder in Kassel (*D. R. P. Nr. 15,248) besteht aus zwei in einem Trog beweglich gelagerten, durch einen lösbaren Lagerzapfen in der Mitte verbundenen eisernen Schnecken mit rechts- bezw. linksgängigem Schraubengang, welche mittels einer kuppelbaren Welle abhängig und unabhängig von einander, sowie mit und ohne Uebersetzung bewegt werden können.

Der Rost der Backofenfeuerung von H. E. Noke in Dresden (*D. R. P. Nr. 14,525) besteht aus 2 Theilen, welche ebenso wie die Feuerbrücke nach beendeter Heizung in seitliche Aussparungen des Ofens verschoben oder ganz herausgenommen werden.

Verschimmeltes Brod. Ein kaum 2 Tage altes Brod, welches für französische Truppen in Oran bestimmt war, dessen Genuss dieselben aber verweigerten, während zwei Pferde nach dem Verzehren von etwa 0,5 Kilogrm. desselben heftig erkrankten, war bereits von schwachen und orangegelben Pilzbildungen bedeckt. Nach Megnin[1]) war der flockige, russfarbene Teppiche bildende Pilz Ascophora nigricans (früher Rhizopus Ehrenberg), die andere Pilzform war Oidium aurantiacum (Lev.), welche sich als lachsfarbene Flecken zeigt und in hohem Grade die Fähigkeit hat, sich äusserst rasch zu vermehren, so dass sie schon öfters in kurzer Zeit Räume in Proviantmagazinen ganz überwucherte. Poggiale gab 1871 an, dass die Sporen dieser Pilze sich bereits im Mehle vorfänden, welche Ansicht Megnin theilt, da ihm die

1) Journ. Pharm. Chim. 4 p. 41.

Art der Vertheilung der Pilzstreifen in der Brotmasse es deutlich bewies, dass die Sporen durch das Mehl eingeführt worden waren, welches bereits verdorben war, bevor es in Arbeit genommen wurde. Megnin cultivirte auf frischem Kommisbrod beide Pilzformen und erhielt eine reichliche Vegetation derselben, welche es ihm ermöglichte, bei Hunden damit Versuche anzustellen; das Uebelbefinden und die Erbrechungen waren hierbei mit Ascophora nigricans viel heftiger wie mit Oidium aurantiacum, obgleich auch dieser Pilz noch kräftig wirkt.

Stärke und Dextrin.

Bei den Anbauversuchen mit 71 verschiedenen Sorten von Kartoffeln fand F. Heine[1]) den mittleren Stärkegehalt von 15,37 bis 23,97 Proc. schwanken, den Ernteertrag eines Morgens (25,53 Ar) zwischen 1107 bis 5922 Kilogrm., deren Stärkeertrag von 191 bis 1148 Kilogrm. Für Brennereien und Stärkefabriken erscheinen folgende Sorten besonders empfehlenswerth: Eos, ziemlich spät, stengel- und blattreich, dunkellila blühend, mit weisslich blassrothen, länglichen, viel- und mitteltief-äugigen Knollen, deren weisses Fleisch mehrfach einen etwas röthlichen Schein nahe unter der Schale zeigt; — Aurora, der vorigen sehr ähnlich und von derselben durch niedrigeres, weniger üppiges Kraut und weil hellere Blüthe, sowie in der Knolle durch etwas stärkere und breitere röthliche Schattirung des Fleisches nahe unter der Schale unterscheidbar; — Alkohol, mittelfrüh, mit mittelhohem, früh entwickeltem Kraute, voller weisser Blüthe und etwas länglichen, mittelgrossen, viel- und ziemlich tiefäugigen Knollen von gelblich-weissem Fleische. Als beachtenswerth werden die Sorten: Richters Schneerose, Achilles, Gesundheit, The Farmer's Blush und Blanca bezeichnet.

Aufbewahrung von Kartoffeln. Nach M. Drucker in Trentschin, Ungarn, und J. Brandt in Berlin (D. R. P. Nr. 16,430) werden 80 Theile gröblich zerkleinerte Steinkohlenschlacken mit 20 Th. durch wenig Wasser in Staub verwandelten Kalk innig gemischt und wird dieses Gemenge etwa 2 bis 3 Centim. hoch auf dem Boden ausgebreitet. Hierauf werden die Rüben in Prismen aufgehäuft und dann mit dieser Masse in genügender Dicke bedeckt. Statt des zerfallenen Kalkes kann auch der in Zuckerfabriken gebrauchte Saturationskalk, wie er die Schlammpressen verlässt, verwendet werden. In gleicher Weise soll man auch die Kartoffeln aufbewahren.

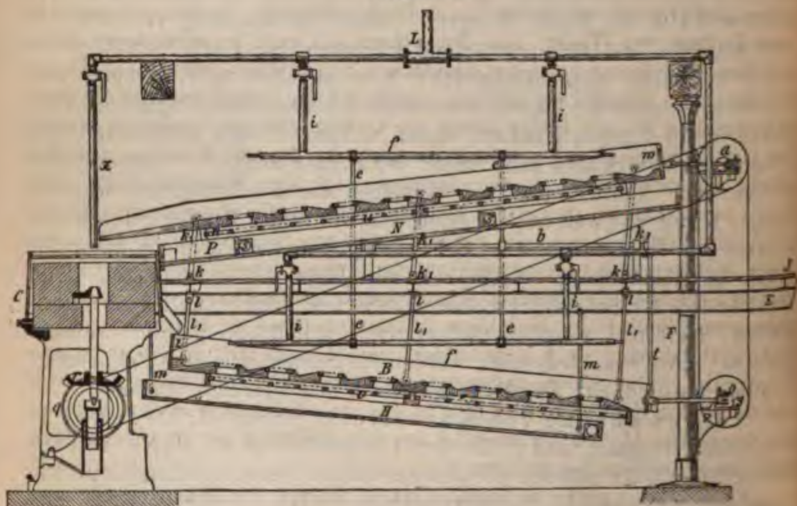
Entgegen der Angabe von W. Schulze (Jahresb. 1871 S. 556) wird die Zuverlässigkeit der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Kartoffeln mittels Kochsalzlösung nach Fresenius und R. Schulze von H. Fresenius[2]) bestätigt. Die Grösse der Kartoffeln scheint in keiner bestimmten Beziehung zum specifischen Ge-

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 30 und 55.
2) Zeitschrift für analyt. Chemie 1881 p. 243.

wicht zu stehen, so dass es jedenfalls, um das durchschnittliche specifische Gewicht einer Probe Kartoffeln zu ermitteln, nicht zulässig ist, das specifische Gewicht der grössten und der kleinsten Kartoffel zu bestimmen und aus den so erhaltenen Zahlen das Mittel zu nehmen, sondern dass es besser ist, die Bestimmung des specifischen Gewichtes mit der gesammten Probe vorzunehmen (vgl. Jahresbericht 1880 S. 534).

Stärkeauswaschapparat. Die Aktienfabrik landwirthschaftlicher Maschinen in Regenwalde (D. R. P. Nr. 11,404) verwendet statt der sonst üblichen Bürstencylinder, wie aus Fig. 112 zu ersehen, zwei über einander liegende Siemens'sche Schüttelsiebe A und B mit dazwischen liegender Reibselmühle C. Die Längsträger E sind auf Tragstücke des Säulengestelles der Reibsel-

Fig. 112.



mühle und auf solche der beiden Säulen F aufgeschraubt; sie tragen auf Querträgern J einen Bretterbeleg. Das obere Sieb wird in den 6 Stützpunkten k durch die Schwungstützen k_1 getragen; das untere Sieb ist mittels 6 Pendel l_1 in den Drehpunkten l aufgehängt. Die obere Holzrinne N ist fest verbunden mit den beiden Säulen F und der Mühltonne, die untere Holzrinne H hängt in den Hängestangen m an den Längsträgern. Das ganze Gerüst steht auf cementirtem Mauerfundament, welches zugleich die Umfassungswände der Pülpegrube bilden kann. Der Antrieb der ganzen Maschine erfolgt durch eine Riemenscheibe, durch die Kegelräder q und r die Bewegung der Mühle, durch Riemen werden die Kurbelwellen a und o gedreht und hierdurch die Schüttelsiebe A und B in Bewegung gesetzt. Jedes der beiden Schüttelsiebe ist mit einem senkrecht zur Längsrichtung derselben schwingenden

'assersprührohr *f* versehen. Die Bewegung derselben erfolgt durch Kegelräder *y* von der Kurbelwelle *o* des unteren Schüttelsiebes durch rbel und Zahnstange *t*, welche an einem auf der Achse *b* sitzenden bel angreift. Auf derselben Achse sitzen auch die Doppelhebel *e*, lche durch Stangen mit den Siebrohren *f* verbunden sind. Die mit Reihen Löcher versehenen Sprührohre *f* sind durch Ansatzstücke Gummischläuchen *i* verbunden, an denen sie pendeln und durch che sie aus der Leitung *L* mit Wasser versorgt werden. Beim Be- b des Apparates wird das Kartoffelreibsel gewöhnlich mittels einer ipumpe auf das obere Schüttelsieb durch ein Schlitzmundstück von Breite des Siebes nach *w* geschafft; auch werden die Hähne in den sserzuführungsrohren geöffnet, so dass die Schüttelsiebe mit der ıigen Menge Wasser übersprüht werden. Das Reibsel wird von hier durch die rüttelnde Bewegung des Siebes in der Längsrichtung des- en allmälig weiter zu der Reibselmühle bewegt, in der es nochmals r Zufluss von Wasser aus dem Gummischlauch *x* zerkleinert wird, fliesst von dieser bei *z* auf das untere Schüttelsieb, welches es ebenso das obere passirt, um alsdann, nachdem die Stärke vollständig her- ;ewaschen ist, als Pülpe durch die Oeffnung in die Grube zu fallen. glatten Siebe *u* und *v* haben die doppelte Anzahl Maschen auf die che Flächeneinheit als die darüber liegenden Schüttelsiebe. Sie en hauptsächlich dazu, den so lästigen Schlamm abzusondern, da sie ein sind, dass sie wohl die Stärke, nicht aber den Schlamm hindurch- en, welcher vielmehr langsam auf den beiden feinen Sieben herunter- t und schliesslich von dem oberen durch die Oeffnung *n* in den ab- renzten Theil *P* der Holzrinne *N* fällt, von wo er nach der Pülpe- be geführt wird; von dem unteren feinen Sieb fällt er direkt in die pegrube. Die Stärke dagegen geht durch die feinen Siebe hindurch fliesst von dem oberen Sieb *u* in die Holzrinne *N*, von dem unteren die Rinne *H*, von wo dieselbe aus den Oeffnungen *s* in Blechröhren den Stärkepurilen geleitet wird.

Nach W. Angele in Berlin (*D. R. P. Nr. 15,354) wird der aus- aschende Brei direkt in die Siebtrommel *a* (Fig. 113 zeigt Durchschnitt vordern Hälfte, Fig. 114 Vorderansicht, s. S. 580) aus 0,33 Millim. weit chtem 0,5 Millim. starkem Messingblech geführt und durch die in der mmel angebrachte Spirale *i* nach vorn befördert, wobei die Trommel er Minute 10 Umdrehungen macht. In der Siebtrommel wird der durch die mittels Kurbel von der Betriebsachse aus bewegte Wasser- ıse *m* fortwährend verdünnt und dadurch die Milch von der Faser spült bezieh. ausgewaschen. Der ausgewaschene Brei entweicht der Siebtrommel durch die Oeffnungen *s* und den Muldentrichter *t*, Milch dagegen sammelt sich in der Mulde *e* und läuft durch einen zen ab. Die selbstthätige Reinigung der Siebtrommel bewirken die Stück gekuppelten Bürsten *w*, welche von den beiden Trommel- fen *b* aus mittels Lederschnüre bewegt werden. Die von den Bügeln tragenen Bürstenlager *x* sind verstellbar, so dass die Bürsten mehr

oder weniger arbeiten. Der Betrieb des ganzen Apparates geschieh
durch ein auf der Betriebsachse *h* befindliches Zahnrad, welches in da
am Hauptlagerbock *g* gelagerte und angebrachte Wechselrad *k* eingreif
letzteres greift in den Zahnkranz mit innerer Verzahnung, welcher a

Fig. 113.

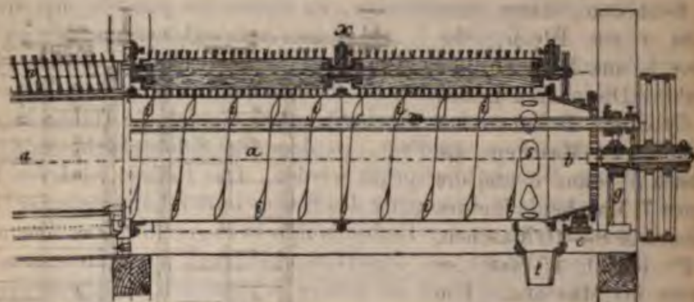


Fig. 114.



den im Sattellager *c* gehenden Trommelkopf *b* festgeschraubt ist, d
und bewirkt so die drehende Bewegung. Die Betriebsachse macht
der Minute 30 Umdrehungen.

Bei dem Apparat zum Trocknen der Stärke v
C. Schöngart in Klein Krutschen (*D. R. P. Nr. 13,678) stehen a
dem hölzernen Untergestell für jeden Trockencylinder zur Befestigu
der Siebböden vier mit dem Obergestell (Fig. 115 und 116) verbunde
Säulen. Zwischen je zwei benachbarten Säulen befinden sich oben u
unten gut schliessende Thüren *t*, welche in Fig. 116 punktirt in geöffne
Stellung angedeutet sind. Die innere, den Siebböden zugekehrte Fläc
der Thüren ist mit Zinkblech überzogen. Soll die Wärmeausstrahlu
möglichst vermieden werden, so ist dies durch einen äusseren Ueberz
von Leinwand und Anfüllen der Zwischenräume mit schlechten Wärm
leitern möglich. Die senkrechte Welle in der Mitte des Apparates trä

pelbürstenarme (von denen nur wenige in der Figur gezeichnet je 3 verstellbaren Bürsten. Bei Cylinder *A* geht die Welle unteren Holzboden; hier dreht sich auf der Welle eine Hülle befestigten Bürstenarmen für die beiden unteren Siebböden eller als die Welle eder Cylinder hat öden, deren eine aus Blech, die aus Drahtgewebe Die oberen Böden lers *B* haben auf 4 Maschen, die , dann 6 und die Maschen, die des 4 8—10 Maschen, doch 45 und der 0 Maschen. Die rte Stärke gelangt in die Bröckel-, die Stücke fallen Blechboden 1 des *B*, wo sie von en gefasst und Siebböden ge-rden. Da diese Böden mit halber und die Sieb- den Cylindern gegengesetzt ge-l, so fällt die die Ruhefläche 2. Hier verweilt kurze Zeit, wird den über den ichenden Bürsten durch den Sieb-nach der Ruhe-Bodens 3 beför-wiederholt sich Cylinder *B* befind-Böden, bis die ch eine im Holz-ndliche Oeffnung *e* nach dem Hebezeug gelangt, welcher einen Schnecke *c* bringt, aus der sie auf den Boden 1 des *A* fällt. Hier wiederholt sich derselbe Vorgang wie im *B*, jedoch wird, wie erwähnt, die Stärke vom Boden 28

Fig. 115.

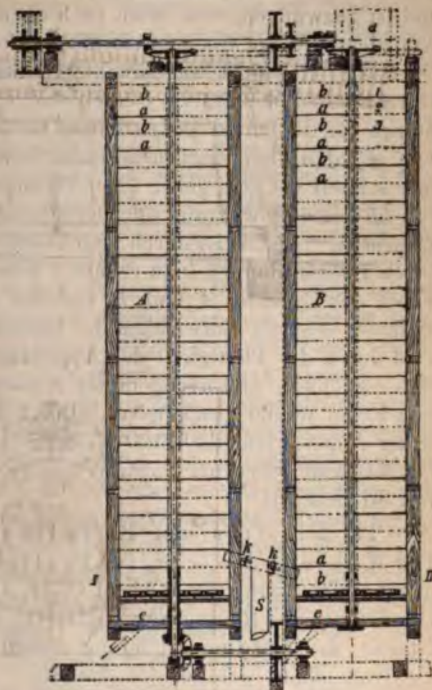


Fig. 116.



ab schneller bearbeitet. Ein Heizofen liefert so viel heisse Luf 160°, wie ein Schiel'sches Gebläse von 630 Millim. Durchm 130 Millim. Einströmung, 130 Millim. Ausströmung bei 3000 Umg in der Minute im Stande ist, fortzuschaffen. Die durch den Ofe wärmte Luft wird mittels des Gebläses durch das Einströmungsro welches sich nach Cylinder *A* und *B* verzweigt, in die Cylinder getr und ist gezwungen, von unten nach oben die Cylinder zu durchstr Auf diesem Wege trocknet sie die Stärke und entweicht durch di Dache des Gebäudes angebrachte Oeffnung. Durch das fortwäh Durchbürsten der Stärke von einem zum anderen Siebboden wir Stärke von Boden zu Boden immer mehr zerkleinert und befindet zum grössten Theil stets in fallender Bewegung, so dass die Verdun sehr schnell vor sich geht. Der Cylinder *B* erfordert eine Tempe von 55 bis 60°, während der Cylinder *A* eine solche von 75 bis 9(anspruckt. Beides ist durch angebrachte Thermometer ersichtlich durch Drosselklappen *k* zu regeln. Eine Klappe, welche sich am boden der Cylinder *A* und *B* befindet und die Auswurföffnung schliesst, lässt ein Entweichen der heissen Luft nicht zu. Diese K wird durch die Thätigkeit des Apparates jedesmal beim Auswerfe Masse geöffnet, und nachdem der Auswurf erfolgt ist, von selbst eine Feder wieder geschlossen. Bei 1 Meter Cylinderdurchmesser dieser Apparat stündlich 360 Kilogrm. trockene Stärke mit 18 Pr Feuchtigkeit geben bei einem Wassergehalt der zu trocknenden S von 30 Proc. [1]).

Th. Pfeiffer und B. Tollens [2]) stellten Verbindun der Kohlehydrate mit Alkalien her, nach deren Zusam setzung der Stärke die Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ oder $C_{24}H_{42}O_{21}$, zuko Die Formel des Rohrzuckers $C_{12}H_{22}O_{11}$ wird auch durch die Zusam setzung der Natriumverbindung bestätigt. Die Moleculargrösse Dextrins nähert sich der des Zuckers.

Ueber die Umwandlung der Glykose in Dext F. Musculus und A. Meyer [3]) haben 30 Grm. Dextrose-Glykc Chlorcalciumbade geschmolzen, nach dem Abkühlen mit 30 Grm. centrirter Schwefelsäure gemischt und schliesslich 800 Grm. abso Alkohol zugesetzt. Der gebildete Niederschlag wurde mit absol Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das s haltene weisse Pulver hielt selbst bei 100° Alkohol zurück, wel jedoch bei 110° oder beim Destilliren mit Wasser entwich. Die lyse führte zur Formel $C_{18}H_{28}O_{14}.C_2H_6O$, während nach der Bel lung mit Wasser ein amorphes, alle Eigenschaften des Dextrin zeig Pulver $C_{18}H_{28}O_{14}.H_2O$, entsprechend $3C_6H_{10}O_5$ erhalten wurde.

---

1) Vergl. Dingl. Journ. 243 p. 241.
2) Liebig's Annal. 210 p. 285.
3) Compt. rend. 92 p. 528.

Zucker.

Stärkezucker. Zur Entfernung des Gypses aus mit Hülfe von Schwefelsäure erzeugten Lösungen von Stärkezucker wird nach Kunheim und Comp. in Berlin (D. R. P. Nr. 15,076) die durch Kochen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure ebildete Traubenzuckerlösung nach der Neutralisation mit Kreide und ach der Filtration mit einem Ueberschuss von oxalsaurem oder phos-horsaurem Baryum versetzt und damit eingekocht. Die darauf fil-irte Lösung soll vollkommen gypsfrei sein.

Die Herstellung von Traubenzucker aus Mais[1]) ge-hieht in Amerika in sehr grossem Maassstabe. Der Syrup hat eine bsche Färbung, hohen Zuckergehalt und eignet sich infolge seiner deutenden Flüssigkeit sehr gut zum Versetzen anderer Syruparten. Verhältniss zu dem aus Zucker bereiteten ist der Maissyrup sehr llig, die Fabrikanten verkaufen ihn halb so theuer als ersteren und rdienen doch noch erheblich dabei. Nach dem Berichte einer seitens s Staatencongresses niedergesetzten Commission zur Untersuchung eser Industrie findet der Maissyrup in folgender Weise Verwendung: wird in grossen Massen an die Zuckerraffinerien und sogen. Syrups-brikanten verkauft, die ihre Waare als aus Zucker hergestellten Syrup rhandeln, ferner auch an die Candis- und Confitürenfabriken, welche nselben direkt verwenden. Man mischt den Maissyrup auch in lifornia-Honig, dem er an Farbe und anderen Eigenschaften sehr nlich ist, indem man zu dem Honig mindestens die gleiche Menge aissyrup hinzusetzt und dieses Gemisch als reinen Honig ver-uft. Mit derartigem Honig werden indess nicht nur die Amerikaner glückt, sondern es gehen auch Massen davon nach Europa, wo er folge seiner Billigkeit und seines Wohlgeschmackes guten Absatz det. Schliesslich wird der Maissyrup auch zur Fabrikation süsser eine und Spirituosen, sowie einer Menge anderer Gegenstände, Stelle des Zuckers verwandt (vergl. Jahresbericht 1880 S. 548 d 606).

Zur Herstellung von Maltose wird nach A. P. Dubrunfaut Paris (Engl. Pat. 1881 Nr. 1048) Stärke mit warmem Wasser und alzaufguss so lange erwärmt bis die Verzuckerung beendet ist, worauf n die Maltoselösung filtrirt und im Vacuum eindampft. — Die ecifische Drehung der Maltose ist nach E. Sundwik[2]) D = 150,04°, und zwar unabhängig von Concentration und mperatur der Lösung. — H. W. Wiley[3]) bespricht die ehungswirkung der Glycose des Handels, welche aus Maisstärke her-stellt ist.

1) Fühling's landwirthschaftl. Zeit. 1881 p. 414.
2) Zeitschrift f. physiol. Chemie 5 p. 427.
3) Sugar cane Nr. 147 u. 148.

Rübenzucker. Statistisches[1]). Die Zuckerausbeute des Betriebsjahres 1879/80 war im Allgemeinen ungünstig und steht in dieser Beziehung trotz weiterer Fortschritte in der Technik der Rübenzuckerfabrikation hinter den entsprechenden Ergebnissen der beiden Vorjahre erheblich zurück. Aus allen Direktivbezirken, in denen die Rübenzuckerfabrikation in grösserem Umfange betrieben wird, ist übereinstimmend ein verhältnissmässig geringer Zuckergehalt der im Jahre 1879 geernteten Rüben gemeldet, welcher auf ungünstige Witterungsverhältnisse und sonstige im Laufe des Frühjahrs und des Sommers aufgetretene nachtheilige Naturerscheinungen zurückgeführt wird. In Anhalt klagte man über erheblichen Schaden durch Raupen und Nematoden. Letztere sollen hauptsächlich auf Gütern aufgetreten sein, die in einem kürzeren Turnus den Rübenbau wiederholen, während der kleinere Landwirth, welcher nur selten seine Aecker mit Rüben bepflanzt, meist verschont blieb. Als Mittel zur Vertilgung des letztgenannten Ungeziefers soll die Düngung mit heisser Melasseschlempe sich empfehlen. In Braunschweig und einzelnen Theilen der Provinz Brandenburg ist die Gammaraupe ebenfalls aufgetreten, scheint aber den Rübenfeldern nicht in gleicher Weise, wie in der Provinz Sachsen und in Anhalt, Schaden zugefügt zu haben. Doch wird auch aus Braunschweig und Brandenburg, wie aus den Direktivbezirken Schlesien, Hannover, Hessen-Nassau, Rheinpreussen, Württemberg, Baden und Thüringen mitgetheilt, dass der Zuckergehalt der im Jahre 1879 geernteten Rüben in Folge der nassen und kühlen Witterung im Frühjahr und Sommer verhältnissmässig ein geringer war. Nur aus den Direktivbezirken Westpreussen, Pommern, Posen, Schleswig-Holstein, Westfalen, Bayern, Mecklenburg und Luxemburg, in denen die Rübenzuckerfabrikation und folglich der Zuckerrübenbau jedoch einen erheblichen Umfang nicht besitzen und grossentheils noch nicht lange betrieben werden, wird verhältnissmässig gute Qualität der 1879er Rüben gemeldet. Ueber den quantitativen Ertrag der Rübenernte im Jahre 1879 liegen verschiedene Angaben vor; im Ganzen scheint aber auch dieser ein verhältnissmässig wenig günstiger gewesen zu sein. Doch ist ein Mangel an Rohmaterial in der abgelaufenen Rübenzuckercampagne nicht bemerklich geworden, da die Fabriken in der Lage waren, einen etwaigen Ausfall ihrer eigenen Rübenproduktion durch Ankauf fremder Rüben zu ersetzen. Der Rübenbau soll mehr und mehr auch von solchen Landwirthen gepflegt werden, welche nicht Besitzer oder Aktionäre von Zuckerfabriken sind, da für sogenannte Kaufrüben gute Preise bezahlt werden, auch in den ausgelaugten Rübenschnitzeln beziehungsweise Pressrückständen, welche vielfach den Rübenlieferanten zurückgegeben werden, ein werthvolles Viehfutter erlangt wird. Der Preis für Kaufrüben schwankte innerhalb des Zollgebiets zwischen 1,60 M. und 2,90 M. für 100 Kilogrm. und war niedriger und höher,

1) Monatsh. zur Statistik des deutschen Reiches 1880 und 1881.

je nachdem die Fabrikationsrückstände zurückgeliefert wurden oder nicht. In der Kultur der Rüben haben, wie aus Hannover und Thüringen gemeldet wird, einzelne Landwirthe im Jahre 1879 eine Veränderung insofern eintreten lassen, als sie die Rüben in geringerer Entfernung von inander als früher gepflanzt haben. Die Anhäufung der Rüben muss ei solchem Verfahren allerdings anstatt mit Hackpflügen durch Menchenhände geschehen, doch soll der Mehraufwand an Kosten dadurch rsetzt werden, dass die Rüben kleinere Köpfe entwickeln und weniger bfälle ergeben, auch die Entwickelung zu grosser Rüben, deren Zuckerehalt hinter dem von kleineren zurücksteht, verhindert wird. Die übenernte und die Verarbeitung der Rüben ist im Allgemeinen gut nd rasch von Statten gegangen. Nur wird aus einzelnen Direktivezirken, besonders aus Hannover, Braunschweig und der Rheinprovinz erichtet, dass durch frühzeitiges und plötzliches Eintreten von starkem rostwetter hier und da die Rübenfelder unausgerodet bleiben mussten, rner die Rüben in den Mieten mehrfach nicht genügend bedeckt weren konnten und daher theilweise erfroren. Der letztere Umstand verrsachte zunächst, dass die gefrorenen Rüben vor der Verarbeitung mit armem Wasser aufgethaut und gewaschen werden mussten, und hierbei n Theil des Zuckergehaltes ausgelaugt wurde, und hatte den weiteren achtheil, dass diejenigen Rüben, welche beim Eintreten des Thauetters noch nicht verarbeitet waren, rasch faulten. Aus der Provinz achsen wird gemeldet, dass in Folge des erwähnten Raupenfrasses beim Viederbeginn des Wachsthums an den Rüben vielfach Nebenwurzeln nd Auswüchse entstanden waren, an denen das Erdreich so fest anhing, ass es nicht gelang, die Rüben gehörig zu reinigen. Erhebliche Mengen on Schmutz sollen auf diese Weise zur Verwiegung und Versteuerung elangt sein und die Säfte verunreinigt haben (vgl. Jahresbericht 880 S. 549).

Von weiteren Fortschritten in der Technik der Rübenzuckerfabriation ist hervorzuheben, dass im Betriebsjahr 1879/80 wieder eine rössere Anzahl von Fabriken zum Diffusionsverfahren übergegangen t, dessen Vortheile allen andern bisher üblichen Saftgewinnungsverahren gegenüber jetzt allgemein und unbestritten anerkannt werden Jahresb. 1880 S. 552). In der Ausführung des Diffusionsverfahrens elbst sind nennenswerthe Neuerungen nicht zu verzeichnen, doch sind ür die gedachte Betriebszeit vielfach Erweiterungen der Fabrikeinrichungen, Vermehrung der Dampfmaschinen u. dgl. vorgenommen worden. Ueber Veränderungen des technischen Verfahrens bei der Weiterverrbeitung des Rübensaftes wird von einer Fabrik in Anhalt angegeben, lass sie den Versuch gemacht habe, die Scheidung des Saftes statt nit Kalkmilch mit Magnesiahydrat vorzunehmen, von einer Fabrik in Hannover, dass sie die Säfte nicht über Knochenkohle, sondern über Kies (Jahresb. 1880 S. 575) filtrirt und dadurch bedeutende Ersparnisse gemacht hat, und von einer Fabrik in Brandenburg, dass sie zwischen Dünn- und Dicksaftfilter noch eine Station, die Mittelsaftfiltration, ein-

geschaltet, dabei zwar mehr Knochenkohle verbraucht, aber auch reinere Säfte erzielt hat.

Das Osmoseverfahren (Jahresb. 1880 S. 604) kam während des Betriebsjahres 1879/80 in 111 Fabriken zur Anwendung. Die Berichte über die Ergebnisse desselben lauten nicht sehr vortheilhaft. Aus der Provinz Schlesien wird mitgetheilt, dass dieses Verfahren immer noch in Versuchen und zwar recht schwankenden und von einander abweichenden sich bewege, dass die Anlage- und Betriebskosten unverhältnissmässig hoch, die Ausbeute zweifelhaft und die Rentabilität daher häufig unzureichend sei. Von der Direktivbehörde der Provinz Sachsen wird angegeben, dass das Osmoseverfahren im Betriebsjahr 1878/79 wegen der damit verbundenen Nachtheile und Schwierigkeiten nicht besonders rentabel sich erwiesen hätte und dessen weitere Verbreitung nicht erwartet worden sei. Wenn dasselbe im Betriebsjahre 1879/80 trotzdem beibehalten worden wäre, sogar sich verbreitet hätte, so sei dies verursacht durch die schlechte Qualität der Rüben, da die gewonnenen Säfte ungewöhnlich viel Nichtzucker enthalten hätten, den man versucht habe, durch Osmosirung aus der Füllmasse zu entfernen. Zu diesem Zwecke sei in einigen Fabriken schon der Ablaufsyrup vom ersten Produkt, in den meisten derjenige vom zweiten Produkt einer ein- bis zweimaligen, seltener drei- oder mehrmaligen Osmosirung unterworfen worden. Durchschnittlich sollen in 43 zum Direktivbezirk Sachsen gehörigen Fabriken mit Zuhülfenahme des Osmoseverfahrens 11,85 Kilogrm. Rüben zu 1 Kilogrm. Rohzucker verbraucht worden sein, während in denselben Fabriken ohne Osmosirung der durchschnittliche Rübenverbrauch 13,09 Kilogrm. betragen habe. Weiteren aus diesem Direktivbezirk gemachten specielleren Angaben zufolge sind in 11 Fabriken bei einmaliger Osmosirung aus 4,659,396 Kilogrm. Melasse bezw. Ablaufssyrup 711,772 Kilogrm. (15,3 Proc.) Rohzucker, in 8 Fabriken bei zweimaliger Osmose aus 3,667,537 Kilogrm. Melasse u. dgl. 900,294 Kilogrm. (24,5 Proc.) Rohzucker gewonnen worden. In der Provinz Hannover wurden von 11 Fabriken zusammen aus 5,570,650 Kilogrm. Melasse u. dgl. 1,019,005 Kilogrm. (18,3 Proc.) Rohzucker und im Herzogthum Anhalt von 14 Fabriken zusammen aus 5,574,771 Kilogrm. Melasse u. dgl. 1,159,622 Kilogrm. (20,8 Proc.) Rohzucker mittels des Osmoseverfahrens erzielt.

Als befriedigender werden die Resultate der Elutionsverfahren (Jahresb. 1880 S. 594) bezeichnet, doch sollen auch diese Verfahren sich noch in Versuchen bewegen und die Frage der Anwendbarkeit und Rentabilität derselben noch eine offene sein. Zur Elution wurde, gleich wie zur Osmose, nicht ausschliesslich Melasse, sondern vielfach auch Ablaufsyrup verwendet. Die Zahl derjenigen Fabriken, welche mit Elution gearbeitet haben, betrug im Betriebsjahr 1879/80 35 (gegen 23 im Vorjahre); hiervon hat die grosse Mehrzahl die Scheibler-Seyferth'sche Methode angewendet, doch haben einige Fabriken auch nach dem zum ersten Male eingeführten Manoury'schen

ıhresb. 1880 S. 597) gearbeitet. Beide Methoden sollen ungleichen Ergebnisse geliefert haben. Aus der Provinz Sachsen eben, dass in 15 mit Elutionseinrichtungen versehenen Fabriken ttlich zur Herstellung von 1 Kilogrm. Rohzucker 10,91 Kilon verwendet wurden. In der Provinz Hannover sollen 5 ›riken günstige, die 3 anderen schlechte Resultate erzielt lch letzteres Ergebniss jedoch nicht auf die Unbrauchbarkeit ıren an sich, sondern theilweise auf noch ungenaue Kenntniss theilweise auf die schlechte Beschaffenheit der Rüben und e zurückgeführt wird. Die 8 Elutionsfabriken der Provinz sollen im Ganzen aus 8,699,405 Kilogrm. der verarbeiteten zw. Ablaufsyrups 3,057,338 Kilogrm. (35,1 Proc.) Rohzucker, ionsfabriken in Anhalt aus 2,224,000 Kilogrm. Melasse u. dgl. Kilogrm. (35,6 Proc.) Rohzucker und 1 Elutionsfabrik in eig aus 694,551 Kilogrm. Melasse u. dgl. 276,253 Kilogrm. .) Rohzucker gewonnen haben, wobei jedoch bemerkt wird, ngaben auf Schätzungen und Berechnungen beruhen, deren Zuverlässigkeit nicht verbürgt werden kann. Aus der chlesien wird gemeldet, dass mit Beginn des laufenden Bes 1880/81 von den obengenannten Elutionsmethoden theiler abgegangen worden sei, und in 3 Fabriken das sogenannte nsverfahren (Jahresb. 1880 S. 598), das in benachbarten ıischen Fabriken sich bewährt haben soll, ferner in einer Drevermann'sche Elution versucht werde. Das Löwig'hren soll sich nach zwei grösseren Versuchen für den Gross noch nicht geeignet erfunden haben, da die Beschaffung erlichen colloidalen Thonerde zur Zeit schwierig und kost-

len Fabrikationsunkosten, also den Gesammtausgaben hen Rüben, Steuer, Arbeitslöhne, Brenn- und sonstiges Berial, Zinsen des Anlagekapitals u. dgl. wird angegeben, dass sich im Betriebsjahr 1879/80 für je 100 Kilogrm. der ver- Rüben berechnen: in Westpreussen auf 4,80 M., in Posen 5,50 M., Brandenburg 5,0 bis 5,73 M., Pommern 6 M., 5,0 bis 6,50 M., der Provinz Sachsen 5,0 bis 6,60 M., 4,70 bis 5,40 M., (darunter etwa 0,50 M. auf die Elution), 5,38 M., Bayern 5,24 M., Württemberg 4,60 bis 5,70 M., 7 M., Braunschweig 4,64 bis 5,48 M. und Anhalt 5,0 bis n der Rheinprovinz auf 1,30 bis 2,24 M., ausschliesslich des :hes und der Steuer.

Uebersicht über die Produktion und die Be

Verwaltungsbezirke [1]) a. b.	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: Zahl	mit zusammen Pferdekräften	Die Rübens... Von den Fabriken aus den zerkleinert... den Saft mit... Pressverfahrens	Maceration	Au... schl... der...
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Preussen.						
Prov. Westpreussen . a.	—	—	—	—	—	—
b.	4	26	316	—	—	—
Prov. Brandenburg . a.	8	46	428	8	—	—
b.	8	64	589	—	—	—
Prov. Pommern . . a.	1	6	107	—	1	—
b.	3	26	199	—	—	—
Prov. Posen . . . a.	—	—	—	—	—	—
b.	1	10	170	—	—	—
Prov. Schlesien . . a.	5	20	183	2	3	—
b.	40	285	3417	—	—	—
Prov. Sachsen . . . a.	14	106	1110	12	2	—
b.	125	1020	11,319	—	—	—
Dazu d. Fürstl. Schwarzb. Unterherrschaften a.	—	—	—	—	—	—
b.	2	12	171	—	—	—
Prov. Schlesw.-Holstein a.	—	—	—	—	—	—
b.	1	10	115	—	—	—
Prov. Hannover . . a.	1	9	150	1	—	—
b.	27	229	2621	—	—	—
Prov. Westfalen . . a.	—	—	—	—	—	—
b.	1	7	130	—	—	—
Prov. Hessen-Nassau a.	—	—	—	—	—	—
b.	1	4	37	—	—	—
Rheinprovinz . . . a.	1	25	217	—	—	1
b.	8	67	1395	—	—	—
Preussen . . . a.	30	212	2195	23	6	1
b.	221	1760	20,479	—	—	—

1) Bemerkungen zu Sp. 1. a. bezeichnet die Fabriken, welche den Sa... Pressens, Macerirens oder Ausschleuderns gewinnen, — b. bezei... Fabriken mit Diffusionsverfahren.

ndischen Rübenzuckers (1. September 1879/80).

	k e n: Betriebsjahr 1879/80 …eiteten sie an Rüben		Betrag der entrichteten Steuer	Aus den versteuerten Rüben sind gewonnen an Füllmasse netto	Aus der Füllmasse sind erzielt worden:		
	gekauften	zusammen			Rohzucker aller Produkte	Saftmelis	Melasse
	100 Kilog.	100 Kilog.	Mark	100 Kilog.	100 Kilog.	100 Kilog.	100 Kilog.
	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
	—	—	—	—	—	—	—
7	609,206	625,343	991,830	78,965	33,520	21,652	23,303
5	295,423	459,748	735,596	52,363	17,303	16,086	14,683
7	548,373	1,073,550	1,717,681	128,911	88,255	9065	21,742
0	147,775	151,375	242,200	19,251	15,731	—	2369
0	259,543	371,343	594,148	44,364	22,260	9211	10,152
	—	—	—	—	—	—	—
	282,495	282,495	451,992	34,747	14,250	9300	11,000
8	306,122	401,800	642,880	46,015	32,974	—	12,397
4	5,063,191	6,386,455	10,218,327	750,497	436,180	94,673	195,779
5	273,016	1,329,461	2,127,137	139,181	96,397	2349	33,969
1	5,200,447	19,099,538	30,559,261	2,180,905	1,537,127	44,912	541,616
	—	—	—	—	—	—	—
8	80,632	206,450	330,320	24,922	18,765	—	5230
	—	—	—	—	—	—	—
9	35,524	148,653	237,845	17,867	13,965	—	4750
7	46,356	141,663	226,661	14,276	11,277	—	1562
8	1,053,925	4,487,403	7,179,845	553,861	407,553	—	123,685
	—	—	—	—	—	—	—
8	36,850	112,888	180,620	12,724	9199	—	4000
	—	—	—	—	—	—	—
8	61,155	72,623	116,196	8159	5545	—	2636
7	125,930	189,477	303,164	21,168	—	13,854	8533
9	1,668,126	1,867,625	2,988,200	208,669	106,038	44,919	31,538
2	1,194,622	2,673,524	4,277,638	292,254	173,682	32,289	73,513
9	14,899,467	34,734,366	55,566,265	4,044,591	2,692,657	233,732	975,431

Uebersicht über die Produktion und die Best

Verwaltungsbezirke		Die Rübenzu					
		Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In demselben wurden Dampfmaschinen betrieben:		Von den Fabriken ge aus den zerkleinerten den Saft mittel		
			Zahl	mit zusammen Pferdekräften	Pressverfahrens	Maceration	Ausschleuderns
Bayern	a.	—	—	—	—	—	—
	b.	2	9	136	—	—	—
Württemberg	a.	—	—	—	—	—	—
	b.	5	49	684	—	—	—
Baden	a.	—	—	—	—	—	—
	b.	1	8	150	—	—	—
Mecklenburg	a.	—	—	—	—	—	—
	b.	1	10	78	—	—	—
Thüringen einschliessl. der Grossh. Sächs. Aemter Allstedt u. Oldisleben	a.	—	—	—	—	—	—
	b.	4	37	498	—	—	—
Braunschweig	a.	4	35	285	3	1	—
	b.	26	205	2286	—	—	—
Anhalt	a.	3	25	240	2	1	—
	b.	29	262	2429	—	—	—
Luxemburg	a.	—	—	—	—	—	—
	b.	2	14	113	—	—	—
Zusammen	a.	37	272	2720	28	8	1
	b.	291	2354	26,853	—	—	—
	Summe	328	2626	29,573	28	8	1
Die Statistik des Vorjahres weist nach	a.	66	469	4418	50	12	4
	b.	258	2021	22,451	—	—	—
	Summe	324	2490	26,869	50	12	4

...her 1879/80).

			Aus der Füllmasse sind erzielt worden:		
			...er ...er ...dukte	Saftmelis	Melasse
			...00 Kilog.	100 Kilog.	100 Kilog.
			—	—	—
		49	18,050	—	6635
			—	—	—
		...,322	60,709	—	31,232
		—	—	—	—
		26,323	18,014	—	8058
		—	—	—	—
		30,230	23,751	—	5914
		—	—	—	—
	...,894	83,023	62,478	55	14,950
	...7,934	50,202	33,658	3499	9644
	...28,247	484,082	372,352	—	97,011
	544,094	34,131	27,421	—	5359
	5,477,992	370,521	267,026	—	83,181
	—	—	—	—	—
...8	125,420	10,166	7385	—	2781
...42	5,509,666	376,587	234,761	35,788	88,516
...073	71,365,793	5,167,507	3,522,422	233,787	1,225,193
...,615	76,875,459	5,544,094	3,757,183	269,575	1,313,709
...24,322	10,598,915	777,210	500,411	64,739	179,683
...63,155	63,461,046	4,984,593	3,426,520	203,861	1,156,832
...287,477	74,059,961	5,761,803	3,926,931	268,600	1,336,515

Uebersicht über die Prod

Verwaltungsbezirke		Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In demselben wur Dampfmaschin betrieben: Zahl	zu
Bayern	a.	—	—	
	b.	2	9	
Württemberg	a.	—	—	
	b.	5	4	
Baden	a.	—		
	b.	1		
Mecklenburg	a.	—		
	b.	1		
Thüringen einschliessl. der Grossh. Sächs. Aemter Allstedt u. Oldisleben	a.	—		
	b.	4		
Braunschweig	a.	1		
	b.	26		
Anhalt	a.			
	b.			
Luxemburg	a.			
	b.			
Zusammen	a.	[illegible]		
	b	[illegible]		
	Summe	[illegible]		
Die Statistik des Vorjahres weist nach	Summ			

[illegible]	Es wurden geerntet für den Hektar Rüben netto	An Rüben wurden in jeder 12stündigen Arbeitsschicht durchschnittlich verarbeitet	Aus 100 Kilogrm. versteuerten Rüben wurden gewonnen: Füllmasse	Rohzucker aller Produkte	Melasse	Aus 100 Kilogrm. Füllmasse wurden erzielt: Rohzucker aller Produkte	Melasse	Zur Darstellung von 100 Kilogrm. Rübenzucker sind an Rüben erfordert worden
	Kilogrm.	100 Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	100 Kilogrm.
		390	10,98	8,01	2,75	73,24	25,15	12,49
		713	11,64	8,59	2,81	73,80	24,12	11,64
			—	—	—	—	—	—
		[illegible]	12,22	8,74	3,21	71,49	26,28	11,45
						—	—	—
			[illegible]	[illegible]	3,59	65,05	33,47	14,31
				[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	13,64
					[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Verwaltungsbezirke	Raffinirt u. dgl. Zucker zu 30 Mark Zoll	zuck… zu 24 Mark Zoll	… Zoll		M					
	100 Kilog.	100 Kilog.	100 Kilog.	100 Kilog.						
Preussen	9007	9412	21,714	72,354	819,370	215…				
Bayern	1687	1823	450	—	101,102	414				
Sachsen	578	12	3450	—	69,376	6				5
Württemberg	162	—	2	—	4893	335	—			19
Baden	4757	526	3	15	155,358	3511	—			178
Hessen	1050	3581	473	—	124,536	—	—			—
Mecklenburg	44	—	954	—	15,615	22	—	—		2591
Thüringen	17	—	255	—	4317	—	—	—		—
Oldenburg	34	2	97	—	2520	462	—	—	—	4165
Braunschweig	4	—	1350	—	20,374	—	—	—	—	—
Anhalt	—	—	74	—	1110	—	—	—	—	—
Elsass-Lothringen	12,177	1408	153	—	401,218	1887	512	142	167	15,112
Luxemburg	314	—	—	—	9432	105	—	6726	—	5018
Summe	29,831	16,764	28,975	72,369	1,729,221	252,364	97,052	951,616	2073	171,576
Die Statistik des Vorjahres weist nach	39,012	15,304	38,329	31,827	2,111,772	193,561	113,966	1,034,718	2243	174,507

Nachweisung der im Betrieb gewesenen Zuckerraffinerien und des in denselben verarbeiteten Rohzuckers.

Verwaltungsbezirke	Zahl der Zucker-raffine-rien	Menge des verarbeiteten Rohzuckers		
		Colonial-zucker 100 Kilogr.	Rüben-zucker 100 Kilogr.	Zu-sammen 100 Kilogr.
1.	2.	3.	4.	5.
Preussen.				
Prov. Brandenburg . .	6	—	96,363	96,363
„ Pommern . . .	1	—	145,236	145,236
„ Schlesien . . .	1	—	43,500	43,500
„ Sachsen . . .	12	—	880,635	880,635
„ Schleswig-Holst.	6	225	204,490	204,715
„ Hannover . . .	[1] 4	—	16,850	16,850
„ Westfalen . .	1	—	5300	5300
„ Rheinland . .	10	1130	321,771	322,901
Zusammen Preussen	41	1355	1,714,145	1,715,500
Bayern	5	—	267,727	267,727
Sachsen	1	—	1213	1213
Württemberg	4	—	79,852	79,852
Baden	2	—	119,802	119,802
Braunschweig	5	—	213,590	213,590
Anhalt	[1] 3	—	80,490	80,490
Hauptsumme	61	1355	2,476,819	2,478,174
1878/79	63	2583	2,354,125	2,356,708

1) Darunter 1 Raffinerie, die jede Auskunft verweigert.

Handelcorporationen	Mark	Mark	Mark	[illegible]									
a) Rohzucker — 100 Kilogrm.													
Braunschweig; Korn-, Basis 96 Proc. Pol.	63,50	65,80	70,75	69,50	68,90	66,00	66,40	64,80	[illegible]				
Halle a. S.; 96 Proc. Polarisation	63,50	66,35	71,45	69,55	69,05	66,05	66,55	64,40	64,00	[illegible]			
Hamburg; Manilla, gedeckt	39,50	39,00	45,80	46,00	46,00	45,62	44,50	44,12	44,00	[illegible]	[illegible]		
Köln, heller Korn- v. 96 Proc. Pol.	65,50	68,80	73,85	72,04	70,10	68,25	68,64	66,22	67,05	68,85	[illegible]		
Magdeburg; I. Prod., Korn-, 96 Proc. Polarisation	63,40	66,05	70,90	69,65	68,80	65,80	66,50	64,25	64,60	66,20	67,35	65,30	[illegible]
Stettin; 96 Proc. Polarisation	62,50	69,00	71,50	70,50	68,50	66,00	65,50	63,50	66,00	65,50	.	-	[illegible]

Braunschweig, Köln, Magdeburg, Stettin excl. Sack, netto Tara, 3 Mt.; Hamburg incl. Sack, 12 Proc. Tara (1 Proc. Gutgewicht) mit 1 Proc. Decort gegen baar; Halle September-Februar: incl. Sack, 3 Mt., März-August; excl. Sack, netto Tara, 3 Mt.

b) Raffinade — 100 Kilogrm.													
Braunschweig: ff. Melis (Brot)	79,13	83,50	89,90	87,75	85,60	80,55	79,50	79,00	77,70	79,30	81,20	81,20	82,03
Halle a. S.; fein (Brot)	79,80	84,80	91,50	89,00	85,95	81,50	81,40	79,55	79,25	80,80	82,00	82,00	83,13
Hamburg; indische Nr. 1	74,00	74,00	76,80	78,00	78,00	77,00	76,25	76,00	76,00	76,00	76,00	76,00	76,17
Köln; mit kleinen Etiquets	80,00	85,00	92,00	88,60	87,00	83,87	81,20	79,37	79,50	81,70	83,25	82,37	83,66
Magdeburg; ff. Melis (Brot)	77,90	81,55	88,00	85,65	83,95	79,00	79,40	77,65	76,85	78,45	80,00	80,00	80,70
Stettin; Ia. Brot	79,50	86,00	92,00	91,50	90,50	87,50	86,50	84,00	85,00	84,50	85,00	83,00	86,25

'aunschweig, Halle, Köln, Magdeburg, Stettin, excl. Fass, Papier für Zucker, 3 Mt.; Hamburg excl. Fass, Papier für Zucker mit 1 Proc. Decort gegen baar.

Zahl, Einrichtung und Arbeitszeit der Zuckerfabriken des Deutschen Zollgebiets, Gewinnung und Verarbeitung des Rohmaterials.

Betriebs-Jahre.	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken.	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: Zahl.	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: mit zusammen Pferdekräften.	Von den Fabriken gewannen den Saft mittelst Diffusion.	Von den Fabriken gewannen den Saft mittelst anderer Verfahren.	An Rüben wurden verarbeitet in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken 100 Kilogramm	An Rüben wurden verarbeitet in den übrigen Fabriken 100 Kilogramm	An Rüben wurden verarbeitet zusammen 100 Kilogramm	Hierunter von den Fabriken selbst gewonnen. 100 Kilogramm	Diese wurden geerntet auf Hekt.	Auf 1 Hekt. wurden Rüben gewonnen. 100 Kilogramm	In einer 12-stündigen Arbeitsschicht wurden Rüben verarbeitet in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken 100 Kilogramm	In einer 12-stündigen Arbeitsschicht wurden Rüben verarbeitet in den übrigen Fabriken 100 Kilogramm
1871/72 . .	311	1,918	18,149	52	259	3,634,736	18,874,446	22,509,182	15,043,510	73,690	204	349	
1872/73 . .	324	2,073	19,910	63	261	7,194,654	24,620,854	31,815,508	21,013,014	82,590	254	481	339
1873/74 . .	337	2,200	21,941	80	257	9,632,452	25,655,187	35,287,639	24,209,086	88,877	272	513	354
1874/75 . .	333	2,230	22,699	113	220	11,858,037	15,709,414	27,567,451	19,080,947	92,655	206	514	335
1875/76 . .	332	2,297	23,312	157	175	23,350,417	18,262,425	41,612,842	28,363,068	96,724	293	573	359
1876/77 . .	328	2,367	24,910	197	131	24,025,883	11,474,483	35,500,366	24,901,537	98,725	252	607	370
1877/78 . .	329	2,410	25,775	224	105	30,603,293	10,306,387	40,909,680	28,727,752	104,783	274	630	385
1878/79 . .	324	2,490	26,869	258	66	39,663,155	6,624,322	46,287,477	31,140,298	107,679	289	675	388
1879/80 . .	328	2,626	29,573	291	37	44,609,073	3,443,542	48,052,615	28,505,861	113,003	252	714	410
Im Durchschnitt . .	327	2,290	23,682	159	168	21,619,078	14,996,784	36,615,862	24,553,897	95,414	255	588	368

Betriebsjahre.	Füllmasse	Rohzucker aller Produkte	Melasse.	Diffusion arbeitenden Fabriken	gen	arbeitenden Fabriken		Fabriken				
	100 Kilogrm.	100 Kilogrm.	100 Kilogrm.	Kilo-grm.	Kilo-grm.	Kilo-grm.	Kilo-grm.	Kilo-grm.	Kilo-grm.	Kilo-grm.	grm.	
1871/72	2,629,931	1,864,419	638,917	11,68		8,28		2,84				12,07
1872/73	3,716,170	2,625,511	915,887	11,90	11,61	8,39	8,21	3,18	2,79	11,92	12,18	12,11
1873/74	4,121,142	2,910,407	1,058,183	12,04	11,54	8,55	8,13	3,36	2,86	11,69	12,30	12,12
1874/75	3,680,442	2,564,124	976,028	13,68	13,10	9,59	9,08	3,72	3,40	10,43	11,01	10,75
1875/76	5,028,183	3,580,482	1,339.524	12,29	11,82	8,74	8,43	3,38	3,00	11,44	11,86	11,62
1876/77	4,055,036	2,894,227	1,111,011	11,57	11,11	8,23	7,56	3,24	2,91	12,14	12,53	12,27
1877/78	5,155,951	3,780,091	1,228,128	12,89	11,74	9,43	8,66	3,07	2,81	10,60	11,55	10,82
1878/79	5,761,803	4,261,551	1,336,515	12,57	11,73	9,28	8,78	2,92	2,71	10,78	11,40	10,86
1879/80	5,544,094	4,094,152	1,313,709	11,58	10,94	8,55	8,12	2,74	2,57	11,69	12,32	11,74
Im Durchschnitt: .	4,410,306	3,174,996	1,101,989	12,32	11,70	8,85	8,37	3,20	2,88	11,34	11,89	11,60

Betriebs-Jahre.	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken.	wurden … maschinen betrieben: Zahl.	mit zusammen Pferdekräften.	den … mittelst Diffusion.	anderer Verfahren.	in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken 100 Kilogramm	in den übrigen Fabriken 100 Kilogramm	zusammen 100 Kilogramm	gewonnen. 100 Kilogramm	auf Hekt.	nen. 100 Kilogramm	tenden Fabriken 100 Kilogramm	100 Kilogramm
												349	
1871/72 . .	311	1,918	18,149	52	259	3,634,736	18,874,446	22,509,182	15,043,510	73,690	204	481	339
1872/73 . .	324	2,073	19,910	63	261	7,194,654	24,620,854	31,815,508	21,013,014	82,590	254	513	354
1873/74 . .	337	2,200	21,941	80	257	9,632,452	25,655,187	35,287,639	24,209,086	88,877	272	514	335
1874/75 . .	333	2,230	22,699	113	220	11,858,037	15,709,414	27,567,451	19,080,947	92,655	206	573	359
1875/76 . .	332	2,297	23,312	157	175	23,350,417	18,262,425	41,612,842	28,363,068	96,724	293	607	370
1876/77 . .	328	2,367	24,910	197	131	24,025,883	11,474,483	35,500,366	24,901,537	98,725	252	630	385
1877/78 . .	329	2,410	25,775	224	105	30,603,293	10,306,387	40,909,680	28,727,752	104,783	274	675	388
1878/79 . .	324	2,490	26,869	258	66	39,663,155	6,624,322	46,287,477	31,140,298	107,679	289	714	410
1879/80 . .	328	2,626	29,573	291	37	44,609,073	3,443,542	48,052,615	28,505,861	113,003	252		
Im Durchschnitt . .	327	2,290	23,682	159	168	21,619,078	14,996,784	36,615,862	24,553,897	95,414	255	588	368

Zuckerverbrauch und Ertrag der Zuckerabgaben im Zollgebiet.

Betriebsjahre	Produktion von Rohzucker	Einfuhr von Zucker auf Rohzucker reducirt	Produktion und Einfuhr zusammen	Ausfuhr von Zucker auf Rohzucker reducirt	Verbrauch überhaupt	Verbrauch auf den Kopf der jew. Bevölkerung	Abgabenertrag				
							Rübenzuckersteuer	Eingangszoll vom Zucker	Ausfuhrvergütungen	Nettoertrag	Auf den Kopf der jew. Bevölkerung
	100 Kilogrm.	100 Kilogrm.	100 Kilogrm.	100 Kilogrm.	100 Kilogrm.	Kilogrm.	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark
1871/72 .	1,864,419	497,553	2,361,972	144,043	2,217,929	5,4	36,014,691	12,498,225	3,875,916	44,637,000	1,09
1872/73 .	2,625,511	274,413	2,899,924	184,721	2,715,203	6,6	50,904,813	7,127,469	3,201,150	54,831,132	1,33
1873/74 .	2,910,407	297,101	3,207,508	228,466	2,979,042	7,2	56,460,222	7,778,976	3,595,569	60,643,629	1,46
1874/75 .	2,564,124	284,465	2,848,589	120,125	2,728,464	6,5	44,107,920	7,217,593	1,641,786	49,683,727	1,18
1875/76 .	3,580,482	213,245	3,793,727	573,910	3,219,817	7,6	66,580,546	5,672,131	8,888,608	63,364,069	1,49
1876/77 .	2,894,227	129,354	3,023,581	621,950	2,401,631	5,6	56,800,570	3,353,926	11,389,541	48,764,955	1,13
1877/88 .	3,780,091	89,889	3,869,980	990,119	2,879,861	6,6	65,455,491	2,369,082	17,855,173	49,969,400	1,15
1878/79 .	4,261,551	84,489	4,346,040	1,490,970	2,939,070	6,7	74,059,961	2,111,772	25,359,970	50,811,763	1,15
1879/80 .	4,094,152	76,696	4,170,848	1,370,619	2,800,229	6,3	76,875,459	1,729,221	24,141,395	54,463,285	1,22
Im Durchschnitt:	3,174,996	216,356	3,391,352	626,769	2,764,583	6,5	58,584,408	5,539,822	11,105,457	53,018,773	1,24

Betriebsjahre	...ter Zucker 100 Kilogrm.	100 Kilogrm.	100 Kilogrm.	Kilogrm.					
1871/72	127,305	315,832	73,298	81,841	41,765	16,525			
1872/73	124,886	97,562	69,323	23,716	51,381	28,472	81,777		
1873/74	161,483	84,148	61,021	50,422	41,120	26,310	118,092	21,182	
1874/75	141,010	89,133	56,587	50,335	39,452	15,359	28,838	16,531	79,5..
1875/76	145,273	24,526	48,397	4,748	47,125	25,329	458,942	19,588	84,588
1876/77	77,097	10,172	53,189	28,600	73,935	43,423	462,189	9,857	122,624
1877/78	49,153	11,674	41,028	7,054	140,013	83,416	712,010	6,764	148,744
1878/79	39,012	15,304	38,329	31,827	193,561	113,966	1,084,718	2,243	174,507
1879/80	29,831	16,764	28,975	72,369	252,364	97,052	951,616	2,073	171,576
Im Durchschnitt: .	99,450	73,902	52,239	38,935	97,852	49,962	433,872	11,742	100,595

...uotient

79,00
81,09
79,02
78,07
88,43
80,07
83,46
82,51

...Simon-Legran...
— K. Stammer[4]) ha...
günstigen Resultate e...
...rrübensamen der Zu...

...Reichs 1...
Reichs 1...

...übensaft-		Werth-ausdruck.
in Proc.	Quotient	Produkt a. d. Menge mit dem Qualitäts-Quotienten
15,92	86,0	2285,0
16,13	88,6	2201,7
15,42	85,6	2180,7
14,40	88,3	2159,1
15,87	87,1	2113,1
17,38	90,0	1927,1
15,38	85,5	1630,2
15,87	85,5	1282,8

...eln schädlich wirken, wenn ...thlich auch eher bei Pflanz- ...ermögen, als bei Kernrüben. ...Behäufeln das Ergrünen der ...um Varietäten handeln, welche ...sen, bei diesen aber wird schon ...ten Erfolg haben, und zwar dann ...se der Bearbeitung vorgenommen ...chen Verhältnisse verbessern, so ist ...herein in Kämme zu pflügen und auf ...benso bei flachkrumigem Boden. Je ...m so mehr ist Behäufeln zu vermeiden, ...chs der Pflanzen ist, im Falle natürlich ...uchtigkeit und zu geringer Durchlüftung

...ie Zuckerrüben auf kleine, im Herbst ge- ...ome [3]) hat auf seinen Versuchsfeldern Bavay ...endung gebracht, welche bessere Ergebnisse, ...ollen. Er gibt nämlich je zwei Reihen eine ...5 Centim. und diesen Reihenpaaren eine Ent- ...von 50, 55 oder 60 Centim.

...pricht die **Gewichtszunahme der Wurzel** ...**uckerrübe** während ihrer Vegetationszeit, so- ...Wärme und Niederschläge auf das Wachsthum der ...ersuche im Jahre 1880 lieferten folgende Resultate:

...gen a. d. Gebiet der Agriculturphysik 1881 p. 34.
...andwirthsch. Zeit. 1881 Nr. *86.
...ndig. 16 Nr. 12.
... Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. 91, 320, 602, 608 u. 87

Datum	Polarisation des Rübensaftes				Stammer's Werthzahl $\frac{Z \times Q}{100}$	Wassergehalt bei 110° getrocknet	Aschengehalt des Saftes	Auf 100 Zucker kommt Nichtzucker
	Grad Ball.	Zucker	Nicht-zucker	Quotient				
10. Juli . .	10,7	6,31	4,39	58,9	3,7	86,6	0,937	69,5
20. „ . .	11,2	6,94	4,26	61,9	4,3	87,0	0,900	61,3
31. „ . .	12,1	8,47	3,63	70,0	5,9	85,3	0,942	42,8
10. August .	14,4	10,84	3,56	75,2	8,1	83,0	0,944	32,8
20. „ .	11,6	8,21	3,39	70,7	5,8	86,5	0,801	41,2
31. „ .	12,8	9,61	3,19	75,0	7,2	84,6	0,701	33,2
10. September	13,2	10,29	2,91	77,9	8,0	84,8	0,694	28,2
20. „ .	13,0	10,03	2,97	77,1	7,7	84,4	0,740	29,6
30. „ .	14,2	10,81	3,39	76,1	8,2	82,8	0,768	31,3
10. Oktober .	14,8	11,44	3,36	77,3	8,8	80,4	0,901	29,3
20. „ .	14,6	11,40	3,20	78,1	8,9	80,6	0,884	28,0
31. „ .	14,4	11,64	2,76	80,8	9,4	80,4	0,779	23,7

Der starke Regen anfangs August wirkte verschlechternd, die letzten 10 Tage des August durch ihre warme, trockene, heitere Zeit auch in dieser Hinsicht wiederum verbessernd. In dieser Zeit wurden auch mehrere Procente Aufschussrüben beobachtet, gewiss nicht ohne Zusammenhang mit dem plötzlichen Wechsel der nassen und trockenen Zeit. Die Aufbesserung der Qualität machte Anfangs September noch weitere günstige Fortschritte, grosse Wärme und Trockenheit in diesem Monate trugen zur Zuckerbildung bei, unterstützten die Saftverbesserung. Da nun später in diesem Monate wiederum kühlere Regen auftraten, wurde die Bodentemperatur heruntergedrückt und die Qualitätsbesserung machte keine besonderen Fortschritte mehr. Gegen Ende des Monats nun ward schon ein Theil der Rübe verarbeitet, der andere grössere Theil war noch im Boden verblieben, und der Oktober wirkte noch theilweise günstig auf die Zusammensetzung der Rübe ein.

H. Marié-Davy[1]) bespricht den günstigen Einfluss von Wärme und Licht auf das Wachsthum der Rüben in Bezug auf die Rübenernte des Jahres 1880.

H. Joulie[2]) behandelt die Krankheit der Zuckerrüben in Folge von Kalimangel, — das Aufschiessen der Zuckerrüben G. Contamine[3]) und W. Rimpau[4]).

F. Jacquemart[5]) bespricht den günstigen Einfluss der Superphosphate auf den Zuckergehalt der Rüben, — A. Derome[6]) die Anwendung der Superphosphate bei der Rüben-

1) Journ. de fabr. de sucre 1881 Nr. 11.
2) Revue industr. chim. agric. 1881 p. 330.
3) Sucrer. indig. 17 Nr. 25.
4) Fühling's landw. Zeit. 1881 Heft 6.
5) Sucrer. indig. 17 Nr. 10.
6) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 163.

Lavandier[1]) erzielt man durch ...ckergehalt und Reinheit des ...der Salzaufnahme für je ...zeigte sich im All... und anderen Feld... den mittleren und ... einer gleichen Menge ...sicht auf die Körner- wie ... Eine Ausnahme hiervon ...artoffeln, bei welchen durch ... höhere Produktion stattfand. ...rften jedoch nicht ausreichend ...llgemeinern zu dürfen. In den ... phosphorsaure Kalk den Super... dieses Düngemittel grade für die ... mit Phosphorsäure besonders ge... Wirkungen der Phosphorsäure in dem ... dürften hauptsächlich auf die ausser... Düngemittels zurückzuführen sein, ...dem Boden vorzüglich gemischt und von ... jeder Stelle, soweit die Verbreitung durch ... angetroffen werden kann. Es muss einer... bei manchen Versuchen die Superphosphate ...soviel geleistet haben, wie die Superphosphate ...phorsäure. Indessen ist hier zu bedenken, dass ...eldversuchen doch eine ziemlich weite ist, und ... in den Superphosphaten aus Lahnphosphoriten ...liche Phosphorsäure, welche reichlich $^2/_3$ des Ge... Phosphorsäure bildet, zur Erzielung der beobachteten ... ausgereicht haben kann. In mehreren Fällen wurden ...uperphosphate erheblich geringere Ertragserhöhungen ... als durch die Superphosphate mit ausschliesslich wasser...phorsäure. Die sogenannte zurückgegangene Phosphor...uperphosphate ist daher wahrscheinlich mit derjenigen des ...hosphorsauren Kalkes oder der phosphorsauren Thonerde ...osphats nicht zu identificiren. Es scheint dieses auch er...ie zurückgegangene Phosphorsäure in dem körnigen Lahn... nicht in gleicher Weise innig mit dem Boden gemischt ..., wie diejenige des präcipitirten phosphorsauren Kalks. ... ein absprechendes Urtheil über die Lahnsuperphosphate ... werden, da die beweisenden Versuche für die Ent...ser sehr wichtigen Frage nicht zahlreich genug sind ...nd 605).

... indig. 18 p. 153.
...hrift des landw. Centralver. Sachsen 1881 Nr. 4.

In dem Bericht über die in der Provinz Sachsen unter der Leitung der Versuchsstation zu Halle ausgeführten Zuckerrübendüngungsversuche hebt Märcker[1]) ferner hervor, dass der Chilisalpeter im Jahre 1880 dieselbe Ueberlegenheit, welche er schon 1879 über das schwefelsaure Ammoniak zeigte, bewahrt hat und sich der bei gleicher Stickstoffmenge durch denselben erzielte Mehrertrag auf etwa 10 Ctr. Zuckerrüben für jeden Centner angewendeten Chilisalpeters beziffert. Bei den im Jahre 1880 ausgeführten Versuchen hat Nichts zu Gunsten einer sehr frühzeitigen Anwendung des Chilisalpeters gesprochen, die sichersten und höchsten Erträge wurden bei der Frühjahrsanwendung dieses Düngemittels erzielt. Durch die nebeneinander erfolgende Verwendung von Chilisalpeter und schwefelsaurem Ammoniak wurde nicht dieselbe Ertragserhöhung erzielt, als durch die entsprechende Menge reinen Chilisalpeters; solche Gemenge verdienen daher nicht empfohlen zu werden. Die im Januar erfolgte Anwendung des schwefelsauren Ammoniaks hat die Wirkung dieses Düngemittels nicht gebessert; es bleibt jedoch die Möglichkeit vorbehalten, dass eine schon im zeitigen Herbst erfolgende Anwendung dieses Resultat zu Gunsten des schwefelsauren Ammoniaks ändert. Uebrigens hat wohl Niemand daran gezweifelt, dass der Chilisalpeter in quantitativer Beziehung allen anderen stickstoffhaltigen Düngemitteln überlegen sei, man befürchtete nur eine Qualitätsverschlechterung der Zuckerrübe und diese Befürchtung hat bekanntlich an vielen Orten darin einen Ausdruck gefunden, dass man es vorzog, auf die quantitativen Wirkungen dieses Düngemittels ganz zu verzichten und dasselbe einfach zu verbieten. Der Verfasser hat nun seinerseits niemals bezweifelt, dass eine unverständige Anwendung des Chilisalpeters sehr schädlich sein könne, er hat aber andererseits immer an seiner Ueberzeugung festgehalten, dass man bei verständiger und richtiger Anwendung dieses so werthvollen Düngemittels eine Qualitätsschädigung vermeiden könne. Auch im Jahre 1880 wurden Versuche zur Entscheidung dieser wichtigen Frage in sehr grosser Anzahl ausgeführt. Besonders beweisend sind die Zahlen der Versuchsreihe, bei welcher neben einer Grunddüngung von 2 und 3 Ctr. Chilisalpeter verschiedene Phosphatmengen 1, 2 und 3 Ctr. zur Anwendung kamen. Hier wurden folgende Verhältnisse beobachtet:

	Polarisation mit Grunddüngung von		Quotient mit Grunddüngung von	
	2 Ctr. Chilisalp.	3 Ctr. Chilisalp.	2 Ctr. Chilisalp.	3 Ctr. Chilisalp.
Ohne Superphosphat	13,0	13,1	80,3	79,9
1 Ctr. "	13,2	12,7	80,6	79,9
2 " "	13,3	13,1	80,4	82,3
3 " "	13,4	13,1	80,9	80,7

Eine starke Depression des Zuckergehaltes und eine erhebliche Verschlechterung des Quotienten ist demnach aus keiner der vorstehenden Reihen abzuleiten. Die Zahlen können aber deshalb einen besonderen

1) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 252.

...chnitt von 24 Wirthschaften,
...etheiligten, darstellen.
... auf die Be-

...0,0 Quotient.
79,9 "
82,6 "
— "
..., +2,6 Quotient.

...ng der Phosphor-
...ung hervorgebracht
...nd den Vortheil der
...ber lassen sich nach
... Angaben berechnen:

Zucker f. d. Morgen
... Zucker = 26,39 Ctr.
" = 29,74 "
" " = 30,63 "
" " = 31,70 "

...rüben sind ausgeführt von
...²) und dem landwirthschaft-
...richt über letztern wird hervor-
...gebniss, welches die Kritik der
...e; wenn Versuche, wie diese,
...angestellt sind, Resultate geben,
...Düngerwirkung schliessen lässt —
...auf: was sind denn nun die Versuche
...rgfalt verfahren ist? Verf. hat nicht
...chts! Wohl aber die: er kenne viele
...r leicht nachweisen lässt, aber er kenne
...ch aus dem Versuche selbst nachweisen
... möglich ist, haben auch diejenigen Ver-
...h möglicherweise vollkommen richtig sind,
... nur einen sehr geringen Werth. Verf.
...f an, sich klar zu machen, wie viele Fragen
... zwischen Boden, Düngung und Pflanze noch
...u dem Entschlusse zu kommen, den Weg der
...ode bei Feldversuchen wenigstens zu betreten
... zu machen, jeden Versuch in die Acht zu er-
...n, dessen Mängel nicht zulassen, den Werth der
...n beurtheilen, zugleich aber nach Methoden zu
... ermöglichen. Darnach erfordert jeder Versuch die
...indestens 3 Parallelparcellen, also eine mindestens

...hrift f. Rübenzucker 6 p. 121.
...r Landwirthschaft 1881 p. 117.
...ir Landwirthschaft 1881 p. 63.

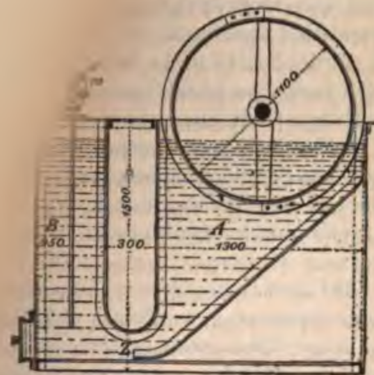
dreimalige Wiederholung jeder Düngung; ungedüngte Parcellen wenn möglich mindestens 4. Die Lage der Parcellen ist so zu wählen, dass an den Verschiedenheiten im Boden alle Parcellen möglichst gleichmässig participiren; dies wird am leichtesten erreicht werden, wenn die Parcellen lang und schmal sind. Der Flächeninhalt einer Parcelle darf nicht zu gross sein, um die erforderlichen genauen Ermittlungen nicht unnöthig zu erschweren und die Fehlerquelle, welche in der Bodenverschiedenheit liegt, möglichst zu beschränken; in der Regel wird man über 100 Quadratmeter nicht gehen dürfen. Die Anzahl der durch einen Versuch zu prüfenden Düngemittel ist möglichst zu beschränken. Die Ertragsfähigkeit des Bodens ist vorher festzustellen und die Witterung zu beobachten. Besonders zu berücksichtigende Fehlerquellen sind: 1. Ueberschüssige Rüben; das Verziehen bei Rüben, die an Ort und Stelle aus Kernen gezogen sind, hat mit grosser Sorgfalt zu geschehen; unter Umständen kann sich das Pflanzen der Rüben empfehlen; ein Versuch, bei welchem die Rübenkerne gedrillt sind, ist von vornherein werthlos. 2. Der höhere Ertrag der Aussenreihen; der Versuch ist so anzulegen, dass der Ertrag der äusseren Reihen bei der Ernte unberücksichtigt bleiben kann; zwischen den einzelnen Parcellen dürfen keine Wege liegen; Ausschluss der Grenzreihen wie bei Kartoffeln. 3. Fehlstellen; da der Einfluss auf den Ertrag ein verschiedener ist je nach der Zeit ihres Entstehens, so ist die Anzahl der Fehlstellen im Laufe des Sommers festzustellen, bevor die Rüben sich schliessen; vor der Ernte ist ihre Anzahl von Neuem festzustellen, nicht durch Zählen der geernteten Rüben. 4. Anhaftende Erde; die Ernte jeder Parcelle ist für sich sorgfältig zu reinigen, am besten durch Waschen. 5. Unentwickelte Rüben. Alle diejenigen Rüben, welche zweifellos durch äussere Wachsthumsstörungen erheblich in der Entwicklung zurückgehalten sind, sind auszusondern und nach Zahl und Gewicht für sich zu bestimmen. 6. Verschiedene Grösse der normalen Rüben; bei genauen Versuchen sind auch die grossen Rüben (etwa über 1000 Grm. schwer) auszusondern und nach Zahl und Gewicht für sich zu bestimmen. 7. Die Unsicherheit der Durchschnittsprobe; behufs der Untersuchung des Zuckergehaltes genügt nicht die Verwendung einer kleinen Probe; es ist vielmehr nach Aussonderung der kleinen Rüben wenn möglich die Hälfte der Ernte jeder Parcelle, jede Rübe von oben nach unten halbirt, zu zerreiben und die Durchschnittsprobe von dem gut durchmischten Brei zu nehmen; muss eine Durchschnittsprobe genommen werden, so muss dies genau im Verhältniss zur Zahl und Grösse der vorhandenen Rüben geschehen.

Rübenwäsche. Die sogen. Kammerwäsche von W. Hahne in Artern (*D. R. P. Nr. 15,428) besteht aus zwei oder mehreren rund ausgeschnittenen Scheiben, welche am Umfang der Waschtrommel in irgend einer Weise befestigt sind. Die Entfernung der Waschtrommelwelle von der ausgeschnittenen Scheibe kann nach der Grösse der Rüben verschieden sein. Die Wirkung der so eingesetzten Scheiben besteht in der Verhinderung eines raschen Durchschwimmens der Rüben durch die

...urch die quantitative Leistung der
...stauen sich hinter den Scheiben
... und die Bewegung im
...ehr vollkommenen
...assiv oder je
...ersehen
...ität der
Scheiben
...la u. A. [1])

...n Wasch-
... 14,901) die
...ehenen Kette,
... P. Nr. 15,531)
...effnen des Boden-
...schmaschinen
... durch Erhitzen der
...Fig. 117) der Wasch-
...Trichter gebildet wird

...ig. 117.



... wobei die Dampfströme gleichzeitig als
...ovon jedes mit einem Ventil *v* versehen ist.
...ge und gleichzeitige Oeffnung und Schliessung
...rken zu können, sind auf die Stangen derselben
... befestigt, in welche die Schnecken *s* greifen,
...einschaftlichen, horizontal gelagerten Welle *w*
...hung dieser Welle mittels eines Handrades kann
...ntile gleichzeitig und gleichmässig bewegen. —

... des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 597.

L. Hagen in Magdeburg (*D. R. P.) beschreibt eine entsprechende Vorrichtung zum Erhitzen der trocknen Abfälle aus dem Rübenhause zur Tödtung der Nematoden.

Schnitzelmesser. Die Vorschnittmesser von Fr. Rassmus in Magdeburg (*D. R. P. Nr. 16,088) sind flache, rechteckige Stahlstäbe, welche vorn durch Anschleifen der Flächen *ad*, *bc* und *d*, *f*, *e*, *c* (Fig. 118) zu beiden Seiten der Mittellinie des Messers die wirksame Schnittkante *ad* erhalten. Nach Beschädigung oder Abnutzung kann die Schneide durch Nachschleifen wieder brauchbar gemacht werden, und wird dann das Messer *A* um das abgeschliffene Stück weiter nach vorn in die Vorlage gelegt. Die Vorlage besteht aus den Platten *B* und *C*, welche sich in der Diagonale berühren. In beide Platten sind einander entsprechende Nuten *i* in die Berührungsfläche eingefraist, welche zur Aufnahme der Messer dienen. Sind dieselben alle in diese Nuten eingeschoben, so werden die in die Platte *B* eingeschraubten Befestigungsschrauben durch die Muttern angezogen, und hierdurch die sämmtlichen Messer zwischen *B* und *C* festgeklemmt. Durch Stellschrauben und im Schlitz der Vorlage verschiebbare Befestigungsschrauben ist die Vorlage mit den Messern vertical und horizontal verstellbar. — Coqui und Greiner in Berlin (*D. R. P. Nr. 16,091) beschreiben ein neues Schnitzelmesserprofil. — C. Jaros[1]) empfiehlt parabolisch-hyperbolische Schnitzelmesser. — Die Rübenschnitzelmaschine von Mik soll sich bewähren[2]), — ebenso das Hohleisendiffusionsmesser von Egerle[3]). — Fr. V. Goller[4]) bespricht die Schnitzelmesser, empfiehlt namentlich die sogenannten Königsfelder Messer aus Stahlblech (vgl. Jahresber. 1880 S. 562) und giebt dann eine durch Abbildungen erläuterte Uebersicht der neueren Messerformen.

Fig. 118.



Diffusion. Neue Diffusionsapparate sind im Jahre 1881 nur wenige bekannt geworden, wohl wesentlich in Folge des neuen österreichischen Zuckersteuergesetzes (Jahresb. 1880 S. 571). — A. Gobiet[5]) empfiehlt für Diffusionsapparate rinnenförmig gebogene, auf allen Flächen gelochte Siebbleche. Dieselben haben grössere Siebfläche als die gewellten Bleche, verstopfen sich weniger leicht und sind stärker als die gewöhnlichen Bleche.

Zur selbstthätigen Entfernung von Luftarten oder Schaum aus Diffusionsgefässen, Filtern u. dgl. setzt K. Leyser in Oschersleben (*D. R. P. Nr. 11,403) mittels Stutzens

1) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. *396.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 5 p. *223.
3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 5 p. *358.
4) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 5 p. 367; 6 p. 68.
5) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. *331.

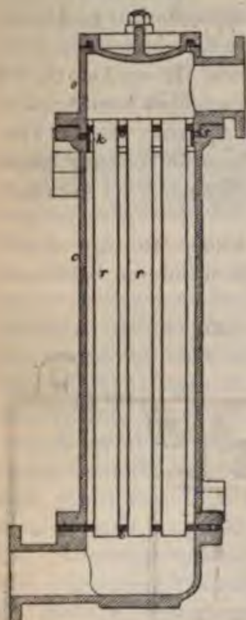
... Schwimmer darauf. Luft und Schaum ent- ... Ventil; sobald aber Saft in den Behälter ... Schwimmer und schliesst das Auslassventil [1]). — ... können die sich in Diffusionsbatterien ... den Rüben selbst enthalten sein und bestehen ... Kohlensäure. Die brennbaren Gase erscheinen in der ... Fabriken, in welchen mit schlechtem Wasser gearbeitet ... auch vorgekommen, dass in Fabriken brennbare Gase ... ganz gesunde Rüben mit ganz gesundem Wasser verarbeitet ... der Zuckergewinnung Eintrag zu thun. Man zieht bei alle- ... procentige Diffusionssäfte ab und es will diese Art der Ent- ... Theils der Nichtzucker unter diesen Umständen nicht ganz ... erscheinen. Eissfeldt's Erfahrung betrifft die soge- ... Nesterbildung in der Diffusionsbatterie. Wir hatten in dem vorigen ... jahre am 24. October, als noch viele Rüben auf dem Felde ... einen sehr starken Frost, unter dem namentlich die Köpfe der ... sehr litten. Die Rüben waren nicht gleich zu verarbeiten, es war ... nicht zu ermöglichen, dass sie so genau geköpft wurden, dass alles ... frorene abgeschnitten wurde, sie wurden eingemiethet und kamen erst nach einiger Zeit zur Verarbeitung. Es zeigte sich nun, dass die Zer- setzung in den Köpfen auch durch die ganzen Rüben fortgeschritten war und bei Verarbeitung dieser Rüben bildeten sich fortwährend Nester, die auch bei grösster Vorsicht in der Beschaffenheit der Schnitzelmesser nicht zu vermeiden waren. Die Nester gingen bald in Gährung über und es ist vorgekommen, dass man in jeder Schicht, in einer Schicht sogar zweimal, vollständige Gährung in der Diffusionsbatterie hatte. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, liess er fortwährend Carbolsäure dem Druckwasser einträpfeln und da trat allerdings die Gährung zurück. Er hat sich aber auf die Erfahrung hin bewogen gefunden, sobald es zu ermöglichen war, die Leyser'schen Entluftungsapparate anzulegen und unter ausserordentlich günstiger Wirkung dieser Apparate die Nester- bildung sofort und dauernd vermieden. Die Apparate haben sich auch bei späterer Arbeit mit gesunden Rüben als sehr zweckmässig erwiesen in der Förderung der Cirkulation in der Diffusionsbatterie.

Zur Anwärmung des Saftes schalten E. Kluge in Halle a./S. und O. Mönnig in Merseburg (*D. R. P. Nr. 12,540) als Calorisator einen gusseisernen Cylinder c (Fig. 119 S. 610) ein, welcher 7 Messing- röhren r umschliesst. Wegen der ungleichen Ausdehnung von Gusseisen und Messing sind die aussen von Dampf umgebenen Röhren unten in den festen Boden b, oben in den verschiebbaren Boden eingesetzt, dessen Umbiegung k durch den eingelegten Ring s gedichtet wird. — Nach C. Felge in Gröningen (*D. R. P. Nr. 15,442) wird eine sichere Dichtung der Calorisation dadurch erzielt, dass der Rohrboden von

1) Vergl. Dingl. Journ. 242 p. *206.
2) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p.

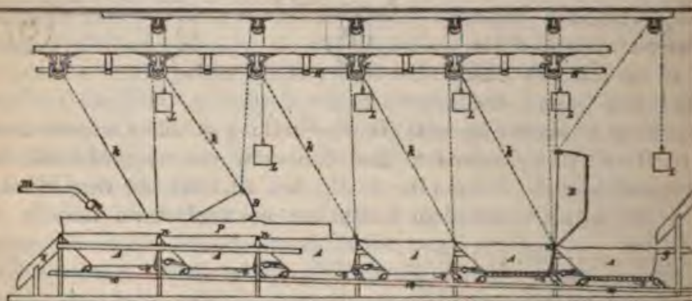
geringerem Durchmesser als bisher hergestellt wird, so dass sei fang um eine gewisse Entfernung zwischen die Flantschenthei beiden Calorisatorstücke hineinragt. Die einander gegenüber lieg Flächen der letzteren sind auf ihrem ganzen Umfange mit v konischen Einschnitten versehen, über Ränder der Rohrboden hinwegragt un in einen zwischen die Flantschen ge Gummiring einpresst, um welchen ein fed Stahlring gelegt ist.

Fig. 119.



Der für ununterbrochenen Betrie stimmte Diffusionsapparat von D champ in St. Pierre, Martinique (*D. Nr. 12,290) besteht aus zwei Reihen vo fässen *A* (Fig. 120) mit doppeltem Bode denen Körbe *B* aus Drahtgewebe hä welche die von der Schnitzelmaschine die Rinne *o* kommenden Zuckerrohrsc oder Rübenschnitzel aufnehmen. Die sind um eine Achse *n* drehbar und k durch mit Gegengewicht *L* versehene Ke welche über Rollen *c* laufen, gehober gesenkt werden, sobald diese Rollen *c* m Betriebswelle *H* verbunden werden. Schnitzel gelangen so von einem Gefäs anderen, wobei die seitliche Einfassung Herunterfallen derselben verhindert, di gelaugten Schnitzel verlassen den A durch die Rinne *z*. Das Wasser fliesst i gekehrter Richtung vom Rohr *m* aus

Fig. 120.



einem Gefäss ins andere über, der erhaltene Saft fliesst durc Rohr *g* ab. Die Verbindungsrohre *r* dienen zur Entleerun Apparates; Sand, kleine Steine und dergl. sammeln sich i

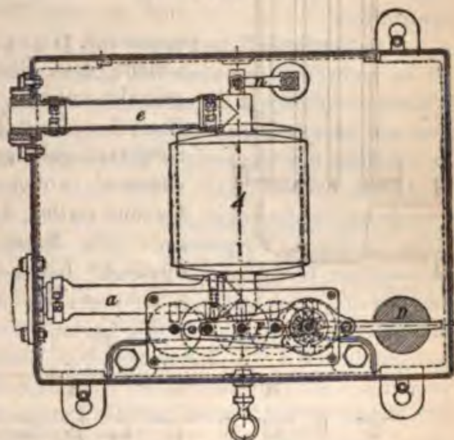
ehältern *e*. Das Anwärmen des Saftes geschieht durch das Dampf-hr *w*.

Zur Aufbesserung der Diffusionssäfte will N. Mehrle). R. P. Nr. 12,328) die Schnitzel vor der Auslaugung mit einer ver-innten Lösung von schwefelsaurem Eisen behandeln um stickstoffhaltige ıbstanzen in den Markzellen niederzuschlagen. — E. Avisse[1]) be-richt die allgemeine Anordnung der Diffusionsapparate. — In Frank-ich scheint die Diffusion wenig beliebt zu sein[2]).

Zählapparate für Diffusionsgefässe. K. v. Zenger[3]) npfiehlt den von Sebek (Jahresb. 1880 S. 572) angegebenen Apparat ls praktisch brauchbar. Ob sich das für den Apparat von Divis-ross (Jahresber. 1880 S. 573) von Karlik[4]) in die Leitung einge-haltete Glyceringefäss oder der von Morab und Krause[5]) construirte Ioderator bewähren wird, bleibt abzuwarten.

Oppl[6]) verbindet den 1 Liter Flüssigkeit fassenden Messingcylinder (Fig. 121) durch Gummischläuche *a* und *e* mit dem unteren und oberen 'ebersteiger des Diffuseurs. Vird nun der frisch mit chnitzeln gefüllte Diffu-ur mit Saft gefüllt, so itt dieser auch durch den chlauch *a* in das Gefäss , während die Luft durch e andere Verbindung ent-eicht. In Folge dessen nkt der durch den kleinen ebel *n* geführte Cylinder und greift mittels des ebels *F* in das erste d *C* des Zählwerkes ein. i der Entleerung des ffusionsgefässes fliesst ch der Saft aus dem Be-lter *A* zurück, so dass sselbe nun von dem gengewicht *D* wieder in seine frühere Stellung gehoben werden kann.

Fig. 121.



G. Hodek[7]) verbindet das Zählwerk mit dem Deckel des ffusionsgefässes, Strube (D. R. P. Nr. 13,504) mit dem Wasser-hn, A. Wlasak[8]) mit dem Lufthahne des Diffuseurs, Alle in der

1) Génie civ. 1881 p. *227.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 5 p. 195.
3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 5 p. 243.
4) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 5 p. 195 und 392.
5) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. *53.
6) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 5 p. *230.
7) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 5 p. *397.
8) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. 55.

Voraussetzung, dass diese Theile des Diffusionsapparates bei jeder neuen Füllung nur einmal geöffnet und geschlossen zu werden brauchen. Die Anwendung des Hodek'schen Apparates ist seit dem 12. Januar 1881 den österreichischen Zuckerfabriken gestattet. — L. Sindelar[1]) verbindet den Diffuseurdeckel durch Zugstangen mit einer Bleifeder, welche die Bewegung des Deckels auf einer Papierscheibe notirt.

Schäffer und Budenberg[2]) füllen ein in den Diffuseur ragendes Rohr mit Aether, dessen Spannung durch die Röhrenfeder mittels Hebel und Sperrklinke auf das Zählwerk übertragen wird. Die Anordnung der Sperrklinke ist so getroffen, dass dieselbe nur bei steigender Temperatur und zwar beim Ueberschreiten einer bestimmten Grenze die Einerscheibe des Zählwerkes um eine Stelle weiter bewegt, während dies bei weiterem Steigen und beim Rückgang der Temperatur nicht geschieht, so dass ein Zählen erst wieder stattfinden kann, wenn nach erfolgtem Rückgang der Temperatur um ein Bestimmtes unter jene Grenze ein abermaliges Ueberschreiten jener Grenze stattfindet. Der Sicherheit wegen können zwei derartige Federn und Zählwerke angewendet werden, welche sich gegenseitig controliren.

Die continuirliche Presse von Dujardin[3]) (Jahresb. 1879 S. 719) ist in mehreren französischen Zuckerfabriken eingeführt. So hat die Fabrik zu Quessy 4 derselben für die erste und 4 für die zweite Pressung. Der auf gewöhnlichen Reiben hergestellte Rübenbrei fällt in einen Trog, in welchem ein wagrechter Rührer Saft und Breifasern in gleichmässiger Mischung erhält. Die neben dem Troge stehende, mit Kugelventilen versehene Pumpe saugt den Brei an und drückt ihn durch ein gusseisernes Rohr in die 4 Vorpressen. Auf dieser Rohrleitung befindet sich ein senkrechter Cylinder aufgesetzt, welcher einen Windkessel bildet, um den Druck gleichmässig zu machen; ein auf demselben befindliches Manometer giebt den in der Leitung herrschenden Druck an, welcher gewöhnlich 2,5 bis 3 Atmosphären beträgt; ein auf dem Rohre angebrachtes Ventil gestattet den Rückfluss des Breies in den Trog, sobald der Druck zu hoch wird und die Pumpe den Pressen mehr zubringt, als diese fassen können. Der in die Vorpressen gelangende Brei wird zwischen deren Cylindern ausgepresst, der Saft fliesst ausserhalb der Pressen in eine Rinne, durch einen rotirenden Entfaserer direkt in die Saturationspfannen. Der über dem Maischapparate aufgestellte Entfaserer lässt die zurückgehaltenen Fasern in jenen hinabfallen. Der die Vorpressen verlassende Pressrückstand fällt in den Maischapparat und wird darin mit einer gewissen Menge Wasser zerrührt. Die Bewegung der Welle des Maischapparates treibt den Pressling nach dem seinem Eintritt entgegengesetzten Ende zu, ihn dabei eine zeitlang durch-

1) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. *911.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 5 p. 173; Dingl. Journ. 243 p. *142.
3) Sucrer. indig. 16 Nr. 23.

knetend, bis er durch die Pumpe aufgesaugt wird, um ihn in die Nachpressen zu drücken. Die dünnen Säfte dieser Pressen fliessen auf die Reibe, wo sie an Stelle des Wassers Verwendung finden, oder aber sie werden theilweise nach der Kalkstation geschickt, um zur Darstellung der Kalkmilch für die Saturation verbraucht zu werden. Der die Nachpressen verlassende Pressling wird durch eine Schraube in die Vorrathsräume geschafft. Drei mit diesen Pressen versehene Fabriken verarbeiten den Saft der ersten Pressung auf Zucker, den der zweiten Pressung auf Alkohol. Nach Vivien enthielt der ohne Wasserzusatz zu Quessy erhaltene Saft

Zucker	10,000
Glykose	—
Schwefelsaure Asche	0,810
Organische Stoffe ausser Zucker	2,643
Wasser	91,697
Gewicht von 1 Hektoliter	105,150 Kilogrm.
Reinheitsgrad	74,33
Salzcoefficient	12,34

Die Presslinge bestehen aus:

	1. Pressung	2. Pressung
Wasser	76,70	80,00
Zucker / Glykose	6,75	2,52
Asche	1,95	2,60
Organische Stoffe oder Mark	14,60	14,88
	100,00	100,00

Der Zuckerverlust für 100 Kilogrm. verarbeiteter Rüben betrug nach der ersten Pressung 1,620 Kilogrm., nach der zweiten Pressung 0,554 Kilogrm. — In der Reiberei zu Crépy enthielten die Presslinge:

	1. Pressung	2. Pressung
Wasser	78,600	79,400
Zucker / Glykose	5,220	2,250
Asche	1,400	1,330
Organische Stoffe oder Mark	14,780	17,020
	100,000	100,000

Der Zuckerverlust für 100 Kilogrm. verarbeiteter Rüben betrug nach der ersten Pressung 1,409 Kilogrm., nach der zweiten Pressung 0,495 Kilogrm.

Zur Herstellung von Rübenbrei aus Rübenschnitzeln namentlich zu Versuchszwecken, werden nach F. Vogel in Halle a./S. (*D. R. P. Nr. 15,599) die Schnitzel auf einen Fülltrichter aufgegeben, von den Walzen (Fig. 122 S. 614) oder der Schnecke erfasst und durch ein Mundstück als reibfähiger, fester Strang gegen die Reibtrommel gedrückt. An Stelle der rotirenden Reibtrommel kann auch eine hin- und hergehende Reibfläche benutzt werden. Der Apparat wird mittels einer Kurbel oder einer Riemscheibe betrieben.

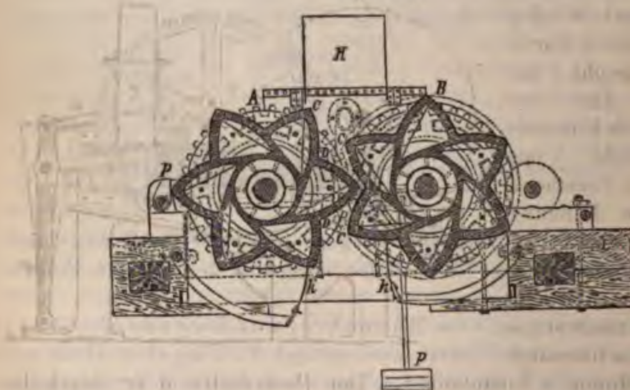
Die Stahlbandpresse von L. v. Graas-Klanin in Klanin (*D. R. P. Nr. 15,630) besteht im wesentlichen aus einer Anzahl von Stahlbügeln, welche rippenartig neben einander gereiht sind und paarweise einander gegenüberliegen. Je zwei gegenüberliegende Bügel bilden an einem Ende der Presse einen Kreis, am anderen Ende eine aus zwei Parabeln zusammengesetzte Curve, was dadurch erzielt wird, dass die beiden Endpunkte jedes Bügels continuirlich von einander entfernt werden, so dass die Bügel immer flacher werden. Um dies zu erreichen, sind die Enden der Bügel an einer Art Gliederkette ohne Ende befestigt, welche in geeigneter Weise geführt wird.

Fig. 122.



Die Kreissegmentschnitzelpresse von R. Riedel in Halle (*D. R. P. Nr. 13,539) wirkt nach Art der Kegelschnitzelpressen, in dem die Schnitzel durch siebartige, sich drehende Kreissegmente abgepresst werden. — Die Astralschnitzelpresse von Märky, Bromovsky und Schulz in Prag (*D. R. P. Nr. 15,879) besteht aus zwei sehr grob verzahnten Walzen *A B* (Fig. 123), welche wie Stirnräder in einander greifen, ohne sich jedoch an den Umfangsflächen *CD* direkt

Fig. 123.

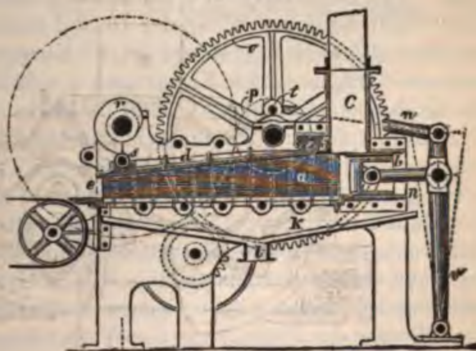


zu berühren. Zwischen diese Zähne *CD* gelangen nasse Rübenschnitte, werden hier in der Weise, wie sich die Zahnflächen einander nähern, mehr oder weniger zusammengedrückt; das ausgepresste Wasser dringt durch die Zahnfläche, welche als Sieb construirt ist, in das Innere der

gezahnten Walze, es wird somit von Schnittlingen getrennt und besonders abgeleitet. Die Schnitte werden bis zum engsten Eingriff der Walzenzähne stets normal auf die Pressfläche zusammengedrückt, zugleich durch einen Theil der Zahnperipherie transportirt und fallen unterhalb des Eintrittes aus der Presse wieder selbstthätig heraus. Die Presswalzen sind an ihren Stirnflächen durch Borde begrenzt, welche bei der nächsten Stellung ihrer Axen am Umfange an einander laufen und die in der grössten Pressung befindlichen Schnitte zwischen den Presszähnen halten. Diese Borde führen zugleich Seitenwände, auf welche oben eine prismatische Blecheinfallgosse *H* aufgesetzt ist, so dass der ganze Schnitzelraum zuerst von der Gosse, dann durch die genannten Seitenwände und beide Presswalzen gebildet wird. Damit an die Presszähne angeklebte Schnitte nicht mitrotiren, ist bei jeder Walze ein Abstreifblech *k* an einem Doppelhebel angebracht, welches durch Gegengewicht *L* an die Pressfläche angedrückt wird. Beide Presswalzen sind unter einander durch zwei gewöhnliche Stirnräder gekuppelt, welche einestheils die Bewegung in genau gleicher Geschwindigkeit auf einander übertragen, zugleich aber die gestellte normale Entfernung der Pressflächen einhalten. Die Axe der einen Presswalze ist in festen Lagern gehalten und wird von einem Motor durch Räderübersetzung direkt angetrieben; die Axe der anderen ist in Stelllagern verschiebbar und wird durch Gewichte *P* und Hebelübersetzung gegen die erstere angedrückt.

Die Schnitzelpresse von A. Kux in Berlin (*D. R. P. Nr. 15,530) besteht im Wesentlichen aus dem Presskasten *a* (Fig. 124), in welchem sich der Kolben (Poussoir) *b* hin- und herbewegt. Die aus den Diffuseuren kommenden, mit Wasser angefüllten Schnitzel, werden dem Presskasten *a* durch das Zuführungsrohr c zugeführt, so dass der unterhalb dieses Rumpfes sich bewegende, mit einer Schneide versehene Poussoir beim Hingang stets ein bestimmtes Quantum Schnitzel in dem Presskasten vor sich herschiebt und die ausgepressten Schnitzel schliesslich durch die Oeffnung *e* hinausstösst. Der Presskasten *a* ist durch den um die Axe *f* schwingenden Deckel *d* abgeschlossen. Durch die weiter unten beschriebene Vorrichtung wird dieser Deckel derartig niedergedrückt, dass der Presskasten *a* nach der Oeffnung *e* hin sich keilförmig verjüngt, wodurch die durch den Poussoir *b* in fortschreitende Bewegung gesetzten Schnitzel stark zusammengepresst werden und ihren Wasser-

Fig. 124.



gehalt verliere. Die Seitenflächen und der Boden des Presskastens sind nämlich aus Flachstäben hergestellt; diese können aus gewalztem Flacheisen bestehen, welche ohne weitere Bearbeitung an einander gelegt werden. Die durch die natürlichen Unebenheiten dieses Walzeisens nothwendiger Weise entstehenden schmalen Fugen ersetzen viel vortheilhafter die sonst in Sieben zum Ablauf der Flüssigkeit erforderlichen Löcher, welche sich leicht verstopfen, was bei den Flachstäben nicht vorkommt. Zwischen den Stäben und der festen Kastenwand sind im Gusseisen Rinnen ausgespart, durch welche das Wasser schliesslich in den unter dem Presskasten befindlichen Trog *k* gelangt, aus welchem es durch das Rohr *l* abläuft. Abweichend von sonst üblichen Pressen ähnlicher Art ist der Deckel *d* derartig construirt, dass er während einer bestimmten Anzahl von Huben des Kolbens niedergedrückt und dann während einer weiteren Bewegung desselben freigelassen wird, so dass während dieser letzteren Zeitdauer der Inhalt des Presskastens eine Pressung nicht erleidet, vielmehr ein Theil der Schnitzelmasse ohne Pressung ausgestossen wird. Hierdurch soll die ganze unter Pressung stehende Schnitzelmasse in Bewegung erhalten und ein einseitiges Stopfen der Masse vermieden werden. Durch eine Riemenscheibe wird das auf derselben Welle sitzende Getriebe und durch dieses das Rad *o* in Bewegung versetzt. Die Welle dieses Rades geht quer über die Maschine hinweg und trägt an der anderen Seite das Getriebe *P*, welches in ein Stirnrad eingreift. Die Welle, auf der dieses Rad sitzt, geht ebenfalls quer über den Presskasten hinweg und trägt die beiden Daumscheiben *r*, welche bei ihrer Rotation auf die am Deckel *d* des Presskastens *a* angebrachten Rollen *s* drücken, wodurch der Deckel *d* niedergedrückt wird. Die Daumscheiben *r* besitzen nun eine derartige Form, dass bei einer Umdrehung der Welle der Deckel zuerst allmälig niedergedrückt und dann plötzlich freigelassen wird. Kurbelzapfen *t* an den Rädern *p* und *o* übertragen mittels Zugstangen *n* und Hebel *v* die Bewegung auf den Kolben *b* (vgl. Jahresb. 1880 S. 573).

Hagemann[1]) spricht sich günstig über das Einsäuern der Rübenschnitzel aus. — M. Märcker[2]) empfiehlt dagegen das Trocknen der Schnitzel. Dadurch wird erreicht, dass dieselben an ihrem Futtergehalte nichts verlieren, da die Zersetzung durch die Entfernung des Wassers sofort aufhört, und die Schnitzel sich in trockenem Zustande aufbewahren lassen wie Heu. Ganz abgesehen von der Vermeidung der Verluste beim Lagern ist es von wesentlichem Nutzen, dass den Thieren ein Uebermaass von Wasser gespart wird, welches sie sonst bei Fütterung der nassen Rückstände zu ihrem Nachtheil zu sich nehmen. Ein Schaf erhält z. B. mit 5 Kilogrm. Schnitzeln 4,5 Kilogrm. Wasser täglich, es braucht aber nur 1 bis 1,25 Kilogrm., es nimmt also 3,7 Kilogrm. mehr auf, als es eigentlich aufnehmen sollte. Dieses Uebermaass

1) Milchzeit. 1881 p. 685.
2) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 325.

Wasser belästigt das Thier sehr, es vermehrt und verdünnt die Blut-
nge, deren Bewegung durch das Herz natürlich einen entsprechend
sseren Kraftaufwand erfordert. Eine grosse Wassermenge vermehrt
serdem den Proteïnbedarf des Thierkörpers, kurz ein Uebermaass
Wasser ist nach vielen Richtungen hin schädlich. Wenn wir die
rung und den damit verbundenen Gewichtsverlust der Schnitzel ver-
den und den Thieren das überflüssige Wasser ersparen könnten, so
de das ein nicht zu unterschätzender Vortheil sein. Die Diffusions-
stände sind ja an und für sich nach der Zusammensetzung ihrer
ckensubstanz werthvoller als die Pressrückstände (vgl. Jahresb. 1880
74), aber darüber ist nur e i n e Stimme, dass die letzteren als Futter
r Werth haben, weil sie weniger Wasser enthalten, die Schnitzel
den aber sofort den ihnen zukommenden Nährwerth zeigen, wenn
sie in getrocknetem Zustande aufbewahren und verwenden könnte.

Die zur **Scheidung nothwendige Kalkmenge** suchte
Pellet[1]) durch Versuche festzustellen, namentlich ob die in dem
ker lösliche Kalkmenge allein auf diesen in der gewöhnlichen Weise
rirten Saft eine Wirkung ausüben könnte, die von derjenigen weicht,
che der, wie gewöhnlich im Ueberschuss zugesetzte Kalk hervorruft.
diesem Zwecke hat er eine gewisse Menge Saft dargestellt von einer
30 betragenden Dichte (schlechte Rüben und Wasserzusatz auf der
be). Zu 1250 Kubikcentim. dieses Saftes wurden 2,5 Proc. Kalk
,25 Grm.) in Form von Kalkmilch hinzugesetzt. Nach einigen Mi-
en des Umrührens ergab ein Theil der filtrirten Flüssigkeit 0,765 Grm.
östen Kalk für 100 Kubikcentim. Also für das Gesammtvolum
50 Kubikcentimeter Saft + 255 Kubikcentimeter Kalkmilch) =
$\frac{\text{05 Kubikcentim.} \times 0,765}{100}$ oder 11,51 Grm. Kalk in Lösung. Eine
eite Alkalitätsbestimmung nach erneuertem Umrühren lieferte die-
be Zahl wie im ersten Falle. Der Saft hatte also allen Aetzkalk,
er lösen konnte, aufgenommen. Diese Zahl entspricht übrigens sehr
den Peligot'schen Tabellen. Denn für die 1250 Kubikcentim.
ft ergab sich, bei 5,15 Grm. Zucker für 100 Kubikcentim., insgesammt
e Zuckermenge von 64,375 Grm., worauf 11,51 Grm. an gelöstem
tzkalk kamen. Also betrug der gelöste Kalk 17,88 Proc. vom Zucker.
ch Peligot nun löst eine 5procentige Zuckerlösung so viel Kalk,
s auf 84,7 Zucker 15,3 Kalk kommen, mithin 18,06 Proc. vom
cker. Einem zweiten Theile desselben Saftes wurden auf dieselbe
enge von 1250 Kubikcentim. 16 Grm. Aetzkalk hinzugesetzt, anstatt,
e beim ersten Versuche, 31,25 Grm. Diese Zahl 16 stellt zunächst
e 16,11 Grm. des auflösbaren Kalkes dar, dazu kommen 4,5 Grm.
alk, welche theils zur Sättigung der natürlichen Säuren der Rübe
thig sind, theils durch die gleichfalls im Safte enthaltenen, verschie-
nen organischen und mineralischen Stoffe in unlöslicher Form aufge-

1) Sucrer. indig. 17 Nr. 7; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 6 p. 201.

nommen werden. Diese Zahl war erhalten worden durch vorhergegangene Versuche, welche lediglich den Zweck hatten, die durch den rohen Saft gesättigten Kalkmengen kennen zu lernen. Es wurde so verfahren, um in dem Safte nur die gleiche Menge wie beim ersten Versuche zu lassen, ohne einen Ueberschuss von ungelöstem Kalk zu haben. Auch ergab eine mit dem filtrirten rohen Safte vorgenommene Alkalitätsbestimmung dieselbe Zahl wie beim ersten Versuche. Die beiden Säfte wurden auf eine und dieselbe Weise saturirt, bei zuerst wenig erhöhter, alsdann allmälig bis auf ungefähr 75 bis 80° gesteigerter Temperatur. Es wurde saturirt bis zur Bildung des Niederschlages im Löffel. Man filtrirte, saturirte darauf den Saft gründlich und beendigte die Operation durch Aufkochen. Die Säfte wurden concentrirt, und man erhielt:

	Saft Nr. 1 Hellgelbe Farbe		Saft Nr. 2 Sehr starke Färbung	
Densität	10,48		10,50	
Balling	12,36		13,02	
Zucker in 100 Kubikcentim.	8,94		8,415	
Asche — 1/10	1,217		1,411	
Zusammensetzung auf 100 Grm.				
Wasser	88,76	100	88,67	100
Zucker	8,54		8,01	
Asche — 1/10	1,31		1,34	
Organische Stoffe	1,39		1,98	
Scheinbarer Reinheitsquotient	72,34		64,63	
Wirklicher Reinheitsquotient	76,94		70,27	
Asche in Proc. vom Zucker	13,61		16,77	
Kalk in Proc. vom Zucker	2,03		2,99	
Alkalität in Proc. bei der Löffelprobe	0,255		0,127	

Aus diesen Versuchen ersieht man, dass der mit Kalk im Ueberschuss behandelte Saft No. I beträchtlich reiner war, sowohl hinsichtlich des Aschengehaltes und der organischen Stoffe, als auch der im Salzzustande verbliebenen Kalkmenge. Die Praxis stimmt also mit dem Ergebniss dieser Versuche überein. Jedoch wissen wir auch, dass es nicht immer nothwendig ist, so starke Kalkmengen, wie die gewöhnlich genommenen, anzuwenden, besonders wenn es sich um Diffusionssaft handelt, welcher weniger stickstoffhaltige organische Stoffe und vor Allem weniger Saftfasern enthält, als der Saft der verschiedenen Pressen-Systeme, dass in dieser Hinsicht die in Deutschland und Oesterreich bei der Scheidung angewandten gesammten Kalkmengen weniger stark als in Frankreich sind, und dass sie im Durchschnitt 1,7 bis 1,8 Grm. für 100 Kubikcentim. betragen, die auf einmal oder in zwei Malen zugesetzt werden. Nun, diese Zahl scheint nicht darauf hinzudeuten, dass der Kalk im Ueberschuss zu dem, was der Rohsaft auflösen kann, zugesetzt werde, den Fall angenommen, dass der Zusatz auf einmal geschieht. Die Säfte der Diffusion haben in Deutschland und Oesterreich eine durchschnittliche Dichte von 1040 bis 1044, entsprechend ungefähr 8,5 Proc. Zucker. Nach Peligot würde man finden, dass sich in den

en Zuckerlösungen von 7,5 bis 10 Proc. Gehalt 17,5 Kalk auf Zucker lösen können. Folglich können 8,5 Zucker 1,80 Kalk n, was genau die angewandte mittlere Menge ist. Man kann sogar u 2,0 Proc. gehen, denn die organischen Stoffe, die Salze und die e des Saftes sättigen zusammen stets 0,3 bis 0,4 Kalk für 100 Kubikm. Man hat da keinen im Safte unlösbaren Kalk zu fürchten, wo r Kalkzusatz in zwei Malen geschieht. Deshalb erhält man in schland viel weniger Schlamm als in Frankreich. Auch sieht man , dass die Kalkmenge je nach der Natur der Säfte eine verschiedene muss, und es ist augenscheinlich, dass sie bei den Säften der Diffusion weniger stark sein kann, als bei allen anderen. Pellet's obwohl im Kleinen angestellten Versuche führen sogar zu der Annahme, man im grossen Ganzen zu dem alten Scheidungsverfahren, der Anlung von 0,5 Proc. Kalk bei einer einzigen Saturation, wird zurücken können. Man begreift die beträchtliche Ersparniss an Kalk, lensäure u. s. w. Er fordert daher die Industriellen auf, einige Ver- nach dieser Richtung hin anzustellen. Pellet ist daher in dieser icht derselben Meinung wie Dubrunfaut, und hat mit demselben , der zu den vorhergehenden Versuchen gedient hat, noch einen uch gemacht. Derselbe zeigt, dass es möglich ist, durch Scheidung Saturation einen eben so reinen Saft zu erhalten, wie durch die Saion bei Anwendung von Kalk im Ueberschuss. Eine Durchsicht nachfolgenden Tabelle lässt sogar erkennen, dass sich die Menge der salze bedeutend vermindert hat:

	Hellgelbe Färbung	
Densität	10,54	
Balling	14,175	
Zucker in 100 Kubikcentim.	10,408	
Asche — 1/10	1,373	
Zusammensetzung auf 100 Grm.		
Wasser	87,47	100 Grm.
Zucker	9,87	
Asche — 1/10	1,32	
Organische Stoffe	1,34	
Scheinbarer Reinheitsquotient	73,42	
Wirklicher Reinheitsquotient	78,64	
Asche in Proc. vom Zucker	13,19	
Kalk in Proc. vom Zucker	0,86	
Alkalität in Proc. bei der Löffelprobe	0,13	

Es fragt sich aber, ob die Schlammarbeit bei Anwendung der einn Scheidung eben so leicht mit den Filterpressen auszuführen sein , wie bei den beträchtlicheren und saturirten Niederschlägen (vgl. esb. 1880 S. 575).

Zur möglichst guten Ausnutzung der Kohlensäure beim Saturiren Rübensäfte geht nach G. Ebert in Wallhausen (*D. R. P. 14,627) der Ueberschuss derselben durch das Sicherheitsventil nicht 'reie, sondern wird ebenfalls in den Saft geleitet. Zu diesem Zweck ist icherheitsventil *b* (Fig. 125 S. 620) des Zuleitungsrohres *d* mit einen

nommen werden. Die [illegible] in der Scheidepfanne gangene Versuche, welche [illegible] gebracht ist als die von d rohen Saft gesättigten K[illegible] der liegender Schlangen fahren, um in dem Safte [illegible] Abzweigung eines jeden zu lassen, ohne einen U[illegible] Rohrstranges anzubringende ergab eine mit dem [illegible] Sicherheitsventil, welche stimmung dieselbe Zahl [illegible] das Zuführungsventil für den wurden auf eine und [illegible] nächsten Rohrstrang bildet alsdann allmälig bis [illegible] muss nur eine der Differenz Es wurde saturirt bis [illegible] der Safthöhe entsprechende filtrirte, saturirte d[illegible] geringere Belastung haben durch Aufkochen [illegible] also s eine solche, welche de Höhe xy entspricht.



Densität [illegible]
Balling [illegible]
Zucker [illegible]
Asche [illegible]

Nach A. Siegert in Tschauchelwitz (D. R. P. Nr. 16,266) wird der Rübenrohsaft vorerst mit der üblichen Menge Kalk geschieden, darauf in demselben Gefäss durch Zusatz einer ferneren Menge ungelöschten Kalks nochmals erhitzt, dann sammt dem sich bildenden Schlamm durch Filterpressen [illegible] der klare Saft zur Saturation gebracht, welche [illegible] Stationen zerfällt. In der ersten Satu[illegible] [illegible] mit Kohlensäure behandelt, bis ein sichtbarer [illegible] erfolgt. Der so saturirte Saft sammt dem [illegible] in Filterpressen und aus denselben klar in [illegible] Saturation, wo durch Hineinleiten von Kohlen[illegible] [illegible] Kalkschlamm abgesondert wird. Nachdem dieser [illegible] durch Filterpressen hindurchgegangen ist, soll er [illegible] über Knochenkohle filtrirt zu werden, direkt [illegible] in die Verdampfapparate gelangt (vgl. S. 617).

[illegible] eine gleichmässige Anwärmung des Saftes bei [illegible] auf 87°, Andere wärmen bis 75° an, worauf wohl [illegible] vielmehr darauf, dass die Aufwärmung stets gleich[illegible] [illegible] in Bezug auf die Kalkmenge, welche anzuwenden ist, [illegible] ein gewisses Minimum von Kalk nothwendig ist, welches [illegible] festzustellen ist; es ist ihm wenigstens kein Grund er[illegible] [illegible] 2 Proc. Kalk anwenden muss, und doch ist es so. [illegible] Kampagne anfing, gab er wegen Mangel an Zuckerkalk nur [illegible] Menge davon zur Scheidung, hatte aber sofort [illegible] Füllmassen, so dass er durch Zugabe von Aetzkalk

[illegible] Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 327.

…igen 2 Proc. Kalk ergänzen musste. Die Erfahrung ergab, dass …on das Aussehen des Scheideschlammes einen Maassstab für die Kalk…nge bildete. So lange der Schlamm von den Filterpressen grau aus…h, war das Minimum noch nicht erreicht; erscheint er gelb, so hat man …ie Sicherheit, genug Kalk zugegeben zu haben. Es genügt nicht, die …alkmilch in den Saturateur einfliessen zu lassen, sondern, dass die…lbe in fein vertheiltem Zustande in den Saft eintritt. Man thut dies …ittels eines Tellers, den man unterhalb des Ausflusshahnes, der die …ilch einführt, anbringt, und welcher dieselbe in feinen Sprühregen zer…ritzen lässt. Thut man dies nicht, so entsteht ein Bodensatz von …uckerkalk, welcher in den meisten Fällen der späteren Saturation sich …tzieht, und es entsteht dadurch ein Zuckerverlust, von dem man nicht …eiss, woher er kommt. Sobald die Kalkmilch eingeflossen ist, beginnt …ie Saturation. Bei Manoury hat man viel Kalk auszusaturiren; die …alkmenge beträgt bei 8 bis 9 Proc. Melasse $4^1/_2$ bis 5 Proc. vom Rüben…ewichte gegen etwa 2 Proc. bei gewöhnlicher Scheidung mit Aetzkalk. …iese grossen Kalkmengen zu bewältigen ist durch die bekannten …chnellsaturateure (Jahresb. 1880 S. 576) gelungen. Sobald man bei der …rsten Saturation gleich auf das Minimum herabgeht und die Alkalität …is auf 10 bis 11 Proc. herabmindert bei grosser Kalkmenge, dann gehen …ffenbar Albuminate in Lösung über, welche man weder durch neuen …alkzusatz, noch durch die zweite Saturation, noch durch Filtration ent…rnen kann und welche zuletzt in der Füllmasse als zähe, schleimige …ubstanz wieder zur Erscheinung kommen. Die Saturation muss des…alb bei jedem einzelnen Gefässe genau controlirt werden. Nagel …mpfiehlt ferner nicht den Dünnsaft, sondern nur den Dicksaft über …nochenkohle zu filtriren.

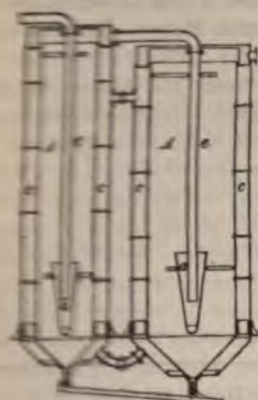
Der Apparat zum Klären geschiedener Zuckersäfte …on J. A. Berenger und J. Stingl in Wien (*D. R. P. Nr. 14,403) …oll die Filterpressen theilweise ersetzen. Er besteht aus einer Reihe senk…echter Cylinder A (Fig. 126 S. 627) mit einem kleinen conischen Gefässe …, um den Stoss der durch Rohr e eintretenden Flüssigkeit aufzunehmen. …er Saft steigt langsam in den mit Dampfmantel c versehenen Absatz…efässen auf, der abgesetzte Schlamm wird durch einen Hahn in dem …onischen Boden abgelassen. — C. Felge in Gröningen (D. R. P. …r. 15,476) will den nach den Schlammpressen gehenden Saft in geeig…eter Weise nochmals anwärmen; dadurch soll die Leistungsfähigkeit …er Presse erhöht, die Auslaugung des Schlammes erleichtert werden.

Die Entzuckerung des Saturationsschlammes nach …allois besprechen A. Girard[1]) und F. Kroupa[2]). Das Ver…fahren besteht darin, dass sobald die Schlammkuchen ziemlich fertig ge…bildet sind, Schlamm und heisses Wasser gleichzeitig in die Filterpresse …ingeführt werden, was mittels des sogenannten Galloishahnes ermöglicht

1) Bullet. de la Soc. d'encourag. 8 p. *181.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 5 p. *157.

wird. Derselbe besteht aus einem, mit einfach durchbohrtem Wir
versehenen Gehäuse (Fig. 127), welches bei *a* mit der Filterpresse v
bunden ist, während das Wasser durch *c*, der Schlamm durch *b* eintr
Steht nun der Hahnschlüssel wagrecht (Fig. 127), so ist der Hahn
schlossen, senkrecht, so tritt nur Schlamm ein, während bei schrä
Stellung Schlamm und Wasser oder auch Wasser allein eintritt.

Fig. 126.



J. A. Berenger u. J. Stingl. (5)

Fig. 127.



Filterpresse wird nun wie gewöhnlich mit Schlamm beschickt. Sob
der Auslauf des Saftes aus dem Auslaufhähnchen merklich nachlä
so stellt man den Hahn so, dass Schlamm und Wasser gleichzeitig in
Presse eintreten. Je mehr sich der Auslaugeprocess seinem Ende n
wird auch der Hahn demgemäss gestellt, so dass immer mehr und m
Schlamm abgesperrt wird, während Wasser mehr geöffnet wird,
schliesslich nach etwa 2 Minuten Wasser allein läuft. Man beobac
die Probespindel in dem Absüsscylinder, welche nach und nach si
Der im Absüsscylinder befindliche Densimeter (Saftmesser) ist grad
bei der Temperatur von 90° ohne Correktion und ermöglicht den V
folg der Arbeit. Sobald die Spindel auf etwa 2° Brix (bei Norm
temperatur gemessen) kommt, wo man den Zucker kaum mit der Zu
erkennt, dreht man den Hahn auf Wasser allein und schliesst hierbei
Ablaufhähnchen theilweise. Durch dieses theilweise Absperren
Hähnchen bezweckt Gallois nicht nur das Sparen mit Wasser, sond
auch, dass das in die Presse eindringende Wasser alle Kammern anf
und jedes einzelne Schlammtheilchen auch die weitgelegensten Rän
der Schlammkuchen durchtränkt. Nach etwa einer Minute wird
Hahn ganz abgesperrt und kann die Filterpresse nach Belieben aus
dämpft werden. Wenn nach der ersten Saturation der Saft 2 Gra
Kalk im Liter enthält, so ist der Schlamm gewöhnlich schmierig, pr
sich schlecht und langsam, die Auslaugung dauert dann ungewöhnl

ge und ist unvollständig. Die Alkalität des Saftes nach der ersten turation soll nicht höher sein als 1,5 Grm. im Liter; alsdann ist die hlammarbeit eine leichte und der Saft auch schön. Wenn trotz der htigen Saturation die Schlammkuchen sich schlecht auspressen lassen, rührt dies gewöhnlich von einem zu geringen Kalkzusatz her.

Vivien fand im Mittel von 20 Analysen in dem Schlamm aus Fabrik von Gallois in Francières im unausgelaugten Schlamm 57 Proc., im ausgelaugten Schlamm 0,325 Proc. Zucker, somit rde gewonnen für 100 Kilogrm. Schlamm 3,332 Kilogrm. Zucker r 0,333 Kilogrm. Zucker für 100 Kilogrm. Rübe. Ferner bei gehnlicher Arbeit:

	Ein Hektoliter Saft der Filterpresse entnommen enthält:	100 Kilogrm. Schlamm enthalten:
Zucker gebunden . . .	—	0,256
„ löslich	7,744	3,854
Glykose	0,034	—
Salze	0,824	53,78
Organische Substanzen .	1,006	
Wasser	94,192	42,10
Alkalität	0,02	
Reinheitsquotient . .	78,00	

Bei Anwendung des Gallois'schen Aussüssverfahrens:

	Ein Hektoliter Saft zu Anfang des Auslaufes der Filterpresse	Ein Hektoliter Absüsswasser zum Schluss der Operation (zum Kalklöschen)	100 Kilogrm. Schlamm
ker löslich . .	5,889	0,808	0,934
gebunden .	—	—	0,254
ose	0,041	—	—
e	0,630	0,270	66,012
n. Substanzen .	1,019	0,228	
ser	95,321	99,194	42,80
lität	0,017	0,012	
heitsquotient .	77,90	61,80	

Die in Francières angestellten Versuche haben festgestellt, dass 132 Kilogrm. Schlamm (eine Füllung der Filterpresse) 107 Liter sser nothwendig waren, um 75 Proc. des im Schlamm enthaltenen kers zu gewinnen. Die Versuche in Echantilon haben ergeben:

	Schlamm unausgelaugt		Schlamm ausgelaugt	
	Mitte der Kuchen	Ränder	Mitte der Kuchen	Ränder
er	3,719	3,582	0,301	0,400
ser	40,80	42,20	48,20	47,20

Nach Kroupa hat sich dieses Verfahren sehr gut bewährt, der Galloishahn jedoch wird sehr bald undicht und wird daher besser durch entsprechende Ventile ersetzt.

Filterpressen. J. Cizek in Hullein (*D. R. P. Nr. 16,405) empfiehlt die Herstellung von Filtereinlageplatten durch Einnähen abwechselnder Lagen von Filzen oder Tüchern und Drahtgeflechten zwischen Drahtgeflechten. — A. L. G. Dehne in Halle (*D. R. P. Nr. 13,870), Wegelin und Hübner in Halle (*D. R. P. Nr. 15,414) und Plefka[1]) beschreiben Verschlussvorrichtungen für Filterpressen.

Nach K. Stammer[2]) soll das sogenannte Rinnenfilter von O. Pouvrez angewendet werden, bevor ein Saft über Knochenkohle geschickt wird; doch am zweckmässigsten dürfte dies vor der Filtration des Dünnsaftes, nach der zweiten Saturation und nach Absitzenlassen des Kalkniederschlages, also beim Dünnsaft, unmittelbar vor den Filtern geschehen. Dass es von grossem Nutzen für die Säfte, wie für die Knochenkohle ist, wenn nur ganz klare Säfte zur Filtration über die letztere gelangen, ist so allgemein anerkannt, dass es eines Beweises hierfür nicht bedarf. Früher wandte man hierzu die Taylorfilter an, deren Stelle jetzt wohl ziemlich allgemein Filterpressen einnehmen, da das Absitzenlassen allein niemals ganz klare Säfte ergiebt. Die in einer Ummantelung aufgehängten Filterschläuche der Taylorfilter haben viele Unbequemlichkeiten, von denen die wesentlichste bekanntlich darin besteht, dass man während der Arbeit nicht zu den einzelnen Schläuchen gelangen, Undichtigkeiten nicht auffinden, oder wenn erkannt, nicht beseitigen kann. Daher findet vielfach Vermischung mit trübem Safte statt; ausserdem ist das Auswechseln der Schläuche gegen frische immer eine so lästige Arbeit, dass man, wenigstens für Dünnsaft nur noch selten Taylorfilter findet. Diese und andere Uebelstände werden durch Pouvrez' Rinnenfilter vollkommen beseitigt, die andrerseits vor den Filterpressen den grossen Vorzug der Billigkeit und der leichten, nur ganz geringe Höhe und keine Druckstation benöthigenden Aufstellung voraus haben, so dass manche Fabriken die bereits vorhandenen Filterpressen wieder entfernt und durch Rinnenfilter ersetzt haben. Im Wesentlichen besteht das Rinnenfilter aus etwa zwei an jedem Absatzkasten für den Saft nach der zweiten Saturation in horizontaler Lage angebrachten Filterschläuchen aus einem eigens dafür angefertigten Gewebe. Das Ablaufrohr, welches im Innern des Gefässes mit einem beweglichen Schwimmrohr verbunden sein kann, so dass immer nur die oberste Saftschicht zum Abfliessen kommt, endigt in zwei oder mehr Hahnstutzen, an welche die Filterschläuche angebunden werden. Unmittelbar unter diesem Hahnstutzen befindet sich eine allen Absatzgefässen gemeinschaftliche doppelte Rinne, je eine für eine Reihe von Hähnen. In jeder Rinne liegt auf geeigneten Unterlagen ein passend

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 6 p. *84.
2) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 829.

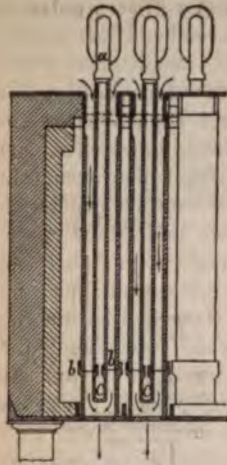
gekrümmter Siebboden aus galvanisirtem Eisendraht. Dieser trägt die Schläuche, welche demnach seitwärts an dem über diesem Siebboden mündenden Hahnstutzen befestigt sind und wagerecht auf dem Siebboden liegen, etwa je zwei an einem Absatzkasten; der Saft fliesst durch dieselben in die Rinnen ab, von wo er nach den Filtern gelangt. Wenn nach einiger Zeit ein Schlauch nicht mehr hinreichend Saft liefert, so löst der Arbeiter denselben vom Hahne, ersetzt ihn unmittelbar durch einen frischen und hängt ihn für einige Minuten verschlossen über der Rinne zum Abtropfen auf. Dann wird mit 3 bis 4 Liter Wasser abgesüsst, der Schlauch hierauf umgekehrt und sorgfältig gewaschen, um alsbald wieder gebraucht zu werden. Aehnlich verfährt man, wenn ein Schlauch reissen sollte. Dieses Auswechseln u. s. w. unterscheidet sich bei der offenen Lage der in ihrer ganzen Länge vom Drahtsiebe unterstützten Schläuche sehr vortheilhaft von der entsprechenden Arbeit bei den früheren, frei und senkrecht aufgehängten, unzugänglichen und dem Reissen sehr ausgesetzten Filterschläuchen. Natürlich ist die Beschaffenheit des zu den Schläuchen verwendeten Stoffes, wie auch die wenig alkalische Beschaffenheit des Saftes von gutem Einfluss auf die Haltbarkeit. Verwendet wird ein geköperter Baumwollstoff, der rasch und klar filtrirt und eigens für den Zweck fabrizirt und von Pouvrez zum Preise von 2 bis 2,5 Frcs. das Meter je nach der Weite geliefert wird. Die endlosen Schläuche ohne Naht haben 50, 70 und 90 Centim. Umfang und werden in der gewünschten Länge abgeschnitten, dann an einem Ende fest zu- und am anderen an die Hähne gebunden. Die erforderliche Anzahl Schläuche richtet sich nach der Menge des zu filtrirenden Saftes. Gewöhnlich giebt man der Rinne 35 Centim. Höhe, 65 Centim. Weite, zwischen dem Boden der Rinne und dem die Schläuche tragenden Siebe ist ein Zwischenraum von 5 Centim. Zumeist werden Schläuche von 90 Centim. Umfang benutzt; man giebt ihnen 2 oder 2,5 Meter Länge. Erstere können 50 bis 70 Hektoliter Saft von der zweiten Scheidung filtriren. Wird ein solcher Schlauch 8 mal in 24 Stunden gewaschen, so liefert demnach ein Schlauch 400 bis 560 Hektoliter Saft. Zur Berechnung der erforderlichen Schlauchfläche wird die Annahme zu Grunde gelegt, dass 1 Quadratm. Gewebe (bei 90 Centim. Umfang also 1,11 Meter Schlauchlänge) bei zweckmässiger Erneuerung täglich für 200 bis 300 Hektoliter Säfte ausreicht.

Knochenkohle. Die Glühcylinder von J. Gandolfo[1]) bestehen ähnlich wie die von Hähnel (Jahresb. 1879 S. 787) aus einem inneren und äusseren rechteckigen Rohr, zwischen denen für die Knochenkohle ein Zwischenraum von 60 Millim. bleibt (Fig. 128 u. 129 S. 626). Die beiden Rohre sind gemeinschaftlich auf einem kastenförmigen Sockel *C* aufgestellt und hier von einem inneren und äusseren muffenartigen Rand *b* umgeben. Die Rohre stehen neben einander in

1) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1880 p. 1092; 1881 p. 133.

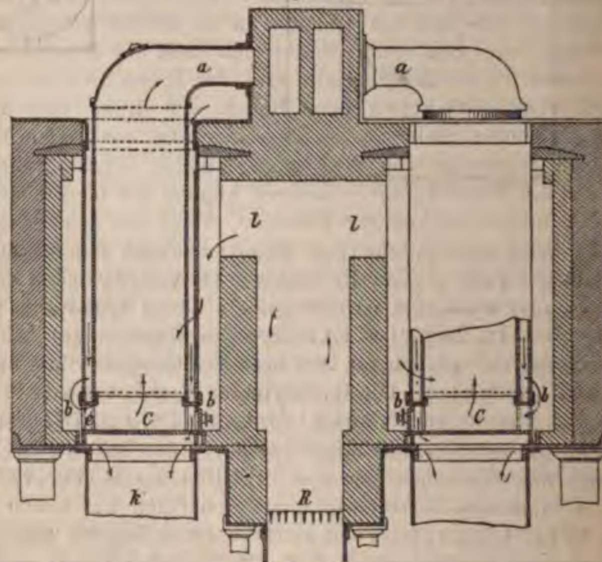
zwei Reihen, zwischen denen die Feuerung *R* sich befindet. Die
hier kommenden Heizgase umspülen nun, indem sie durch die (

Fig. 128.



nungen *l* geführt werden, zunächst das äusse
Glührohr; dann treten sie durch die an
schmalen Seite des Sockels *C* gebildete (
nung *e* in das innere Viereckrohr, steige
diesem hoch und gehen endlich in den Sch
stein. Da die Oeffnung *e* in dem Sockel
bedeutend kleiner ist als der Spielraum
das äussere Rohr, so werden um letztere
Heizgase gewissermaassen aufgestaut; dass
finden wir in dem inneren Rohr, da die
trittsöffnung *a* an letzterem auch ganz be
tend kleiner ist als der lichte Querschnitt
ganzen Rohres. Die Wärme der Heizgase
dadurch besser ausgenutzt werden und d
die Knochenkohle gleichmässig und sch
glühen. Beim Durchfallen in die Kühlröhr
muss die Kohle zwischen dem unteren E
der äusseren Röhren und den Breitseiten
Sockel durchgehen.

Fig. 129.



Nach L. H. Thielmann wird die Drehung der Glühcylin
von dem an einem Cylinder befestigten Schneckenrade *a* (Figur 1

und 131) aus mittels der an den unteren Enden der Cylinder befestigten und sämmtlich in Eingriff stehenden Zahnräder *b* hervorgebracht. Diese Drehung hat namentlich den Zweck, dass die Glühcylinder gleichmässig erhitzt werden. Gleichzeitig kann aber auch mit dieser Drehvorrichtung ein Ablassen der Knochenkohle bewerkstelligt werden in

Fig. 130.

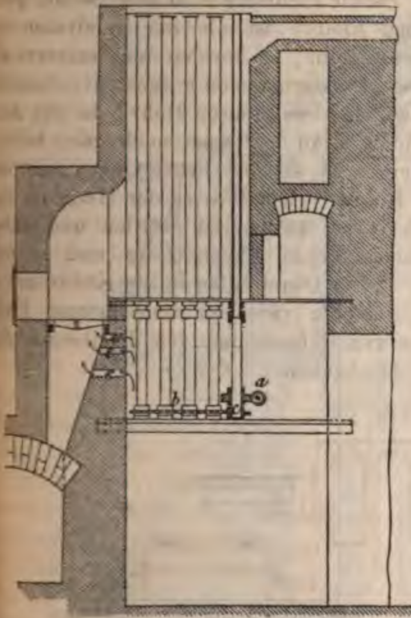


Fig. 131.

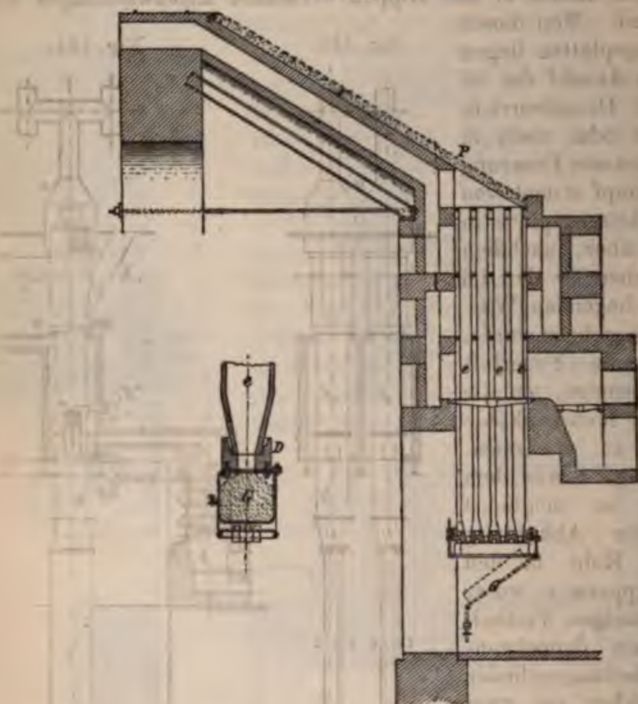


der Weise, dass man in den aus Eisenblech oder Stahl hergestellten Cylinderböden *c* zwei gegenüber liegende Oeffnungen lässt, und zwar je in Form eines Viertelkreisausschnittes, wie im Grundriss Figur 131 zu ersehen ist. Ungefähr in derselben Form müssen nun auch die unmittelbar darunter befindlichen Böden oder Träger *t* ausgeschnitten sein, so dass also beim Drehen der Cylinder diese Schlitze abwechselnd sich öffnen und schliessen. Damit die unteren Enden der Glühröhren gleichmässig gekühlt werden, sind seitlich in den unten geschlossenen Aschenraum der Feuerung Oeffnungen *e* angebracht, durch welche somit gleichmässig Luft angesaugt wird.

Zur Wiederbelebung der Knochenkohle wird dieselbe nach H. Tietz in Braunschweig (*D. R. P. Nr. 13,681) in gewöhnlicher Weise behandelt, kommt dann aber zum Dämpfen in Gefässe, deren Dampfein- und Auslassstutzen mit Siebblechen versehen sind. Die Entleerung geschieht durch Oeffnen des unteren Mannloches. Di

Darrebene *OP* (Figur 132) hat eine Neigung von etwa 30°, entsprechend dem Böschungswinkel der feuchten Kohle. Die oben bei O aufgegebene Knochenkohle sinkt, sobald ein Abziehen von geglühter Kohle aus den Glühröhren *e* stattfindet, selbstthätig nach. Die Ent-

Fig. 132.



leerungsöffnungen der Glühröhre sind für je eine Reihe in einem gemeinschaftlichen Gussstück *D* angebracht und werden durch Drehschieber geöffnet und geschlossen. Um dieses bei einer Reihe von Rohren gleichzeitig ausführen zu können, sind die Angriffspunkte der Drehschieber durch Stangen mit einander verbunden. Damit beim Ziehen der Schieber nur eine bestimmte Knochenmenge aus den einzelnen Glühröhren austritt, sind unter den Entleerungsöffnungen oben offene Behälter *G* angebracht, welche sich nur so weit füllen, wie es der natürliche Böschungswinkel der Knochenkohle gestattet. Durch Verlängern oder Verkürzen der Tragstangen kann der Abstand des Bodens dieses Kastens von den Entleerungsöffnungen vergrössert und verkleinert und somit die Menge der austretenden Knochenkohle geregelt werden. Hat sich der Kasten mit Knochenkohle gefüllt, so hört das Nachrutschen derselben aus den Glühröhren von selbst auf, die Schieber werden dann

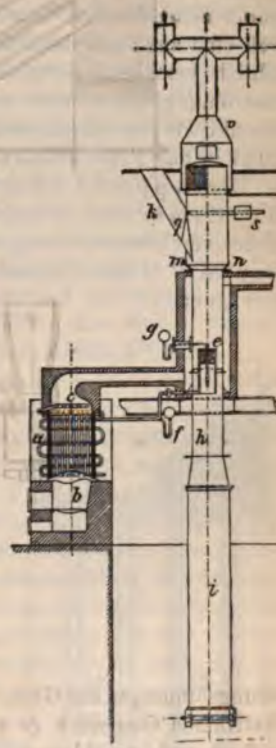
lossen und der Kasten wird durch Umkippen in die punktirte ng nach unten zu, in ein zur Aufnahme der geglühten Knochen- bestimmtes Gefäss entleert [1]).

C. Thumb in Sudenburg-Magdeburg (*D. R. P. Nr. 12,500) ndet einen Ueberhitzer a (Figur 133 und 134), in welchen eiserne kupferne Rohre in mit Rippen versehene Eisenwandungen ein- sen sind. Von diesen hitzungsplatten liegen ch der Anzahl der zu nenden Dämpfvorrich- n je 5 oder mehr in gemeinsamen Feuerung er Dampf strömt von Ueberhitzungsplatte in ndere über, nachdem be vorher in den im kanal liegenden Wär- ren c vorgeheizt wurde. abgehende Feuerluft noch benutzt, um die ler für Knochenkohle ussen zu erwärmen. Dampf geht aus dem hitzer in möglichst m, vor Abkühlung itztem Rohr in den nglühapparat e, wo er leichmässigen Verthei- in einen doppelwan- Vertheilungscylinder t, welcher aus zwei chten fein geschlitzten blechen gebildet wird, ihren oberen Enden nden sind. Im Dampf- ist vor dem Eintritt in das Glührohr ein Thalpotasimeter f zur chtung der Temperatur des einströmenden Dampfes und in der des Vertheilungscylinders ein gleicher Apparat g zur Beobach- der Temperatur der Knochenkohle angebracht. Die Kohle vor dem Dampf in der Nähe des Vertheilungscylinders auf die lerliche Temperatur erwärmt und fällt dann in den Abkühlungs- h, welcher zur Vergrösserung der Abkühlungsfläche mit zwei atischen Ansätzen i versehen ist; diese sind am unteren Ende einem beweglichen Schieber ausgerüstet, mittels dessen der

Fig. 133.
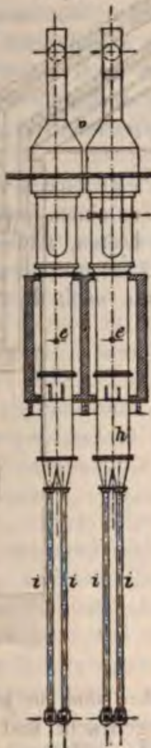


Fig. 134.



1) Vergl. Dingl. Journ. 242 p. *113.

Abfluss der abgekühlten Knochenkohle in bekannter Weise regulirt wird. Die Knochenkohle fällt oben durch den seitlichen Schacht *k* ein, so dass das Gefäss *e* ungefähr bis zur Linie *mn* gefüllt erhalten wird. Dieser Schacht *k* wird gegen den Einfüllcylinder gewöhnlich durch die Klappe *q* abgeschlossen, welche am längeren Hebel das Gegengewicht *s* trägt, so dass, wenn nicht durch vor die Klappe *q* geschüttete Kohle das Uebergewicht überwunden wird, die Klappe geschlossen bleibt. Der aus dem Glühcylinder *e* aufsteigende Dampf kann deshalb nicht durch *k* entweichen, sondern steigt im Cylinder auf, um durch eine am Ende desselben angebrachte cylindrische, mit Schlitzen reichlich versehene Siebfläche nach aussen zu treten. Die siebartige Ausströmungsfläche wird mit einem Cylinder *v* umgeben, welcher in passender Weise durch entsprechende Zugrohre den durchströmenden Dampf in das Freie abführt.

Der Apparat zum Trocknen von thierischer Kohle von J. Esmarch[1]) besteht aus einem eisernen kastenartigen Gehäuse, welches von paarweise angeordneten, flachen, unter einander parallelen Kammern *B* (Figur 135 und 136) mit siebartig durchlöcherten Wänden seiner ganzen Höhe und Breite nach durchschnitten wird. Die Kammern sind mit der zu trocknenden Kohle angefüllt, welche sich in Folge ihrer eigenen Schwere aus einem über der Darre befindlichen Raume *K* allmählich durch die Kammern bewegt. Zwischen je 2 Kammern wird mittels Gebläses in Rippenröhren erhitzte Luft von *U* aus in die Darre getrieben, welche keinen anderen Ausweg ins Freie bei *W* findet als

Fig. 135.

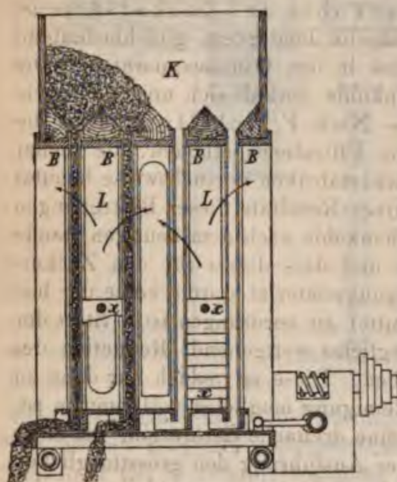


Fig. 136.



1) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1880 p. 1115.

durch die in den Kammern befindliche 25 Millim. starke Schicht Kohle, die sie bei ihrem Durchgange erwärmt und trocknet. In jeder der durch 2 Kammern eingeschlossenen Abtheilungen L befindet sich ein System von kleinen senkrechten eisernen Platten oder Schaufeln x von ungleicher Länge, welche den Zweck haben, den durch die Oeffnungen in die Abtheilungen L eintretenden heissen Luftstrom von seiner anfänglichen Richtung derartig abzulenken, dass er gleichmässig auf die ganze Oberfläche der Kammern wirkt. Ein Thermometer zeigt die Temperatur der Luft an. Um die Kohle am unteren Ende einer jeden Kammer auf der ganzen Breite derselben entweder ununterbrochen, oder in regelmässigen Zwischenräumen austreten zu lassen, ist für alle 4 Kammern ein gemeinschaftlicher Schieber angebracht, welcher mit Hülfe eines durch ein Wurmgetriebe in Umdrehung versetzten Krummzapfens von der Stufenscheibe aus eine hin- und hergehende Bewegung erhält. Das in Folge der Bewegung des Schiebers aus den 4 Kammern tretende getrocknete Material fällt durch die im Schieber befindlichen langen Schlitze und über den Rand des Schiebers in einen unter der Darre befindlichen Kasten und wird von dort fortgeschafft. — Zur Abscheidung von Eisenstücken aus Thierkohle lässt D. Mc. Eachran (Engl. P. 1880 Nr. 2779) die Kohle langsam durch einen Rost von magnetisirten Eisenstäben fallen.

Die Wirkung der Knochenkohle auf Zuckersäfte ist nach H. Pellet[1]) eine rein physikalische Thätigkeit, gleichbedeutend mit derjenigen des Pergamentpapieres in den Osmoseapparaten. Die Absorption der Salze durch Knochenkohle verhält sich umgekehrt wie die Diffusionsfähigkeit derselben. — Nach F. Schiller[2]) sind die unzähligen Spodiumsurrogate, so wie Filtrationsmethoden, die immer von Neuem erprobt und in vielen Zuckerfabriken versuchsweise benutzt wurden, so wie die fast immer negativen Resultate dieser Bestrebungen ein glänzender Beweis, dass die Knochenkohle nach dem heutigen Stande unseres Wissens nicht ersetzbar ist und dass dieses für den Zuckerfabrikanten einzig dastehende Reinigungsmaterial durch keine der bisher bekannten anderen Reinigungsmittel zu verdrängen ist. Statt der völligen Abschaffung ist also eine möglichst weitgehende Reduction des Knochenkohleverbrauches zu erstreben. Diese ist jedoch nur dann zu erreichen, wenn die vorausgehende Reinigung möglichst vollkommen ist, denn wenn eine doppelte, oder gar eine dreifache Saturation, bei einer genügenden Kalkzugabe und richtiger Ausführung den grösstmöglichen Theil der Nichtzuckerbestandtheile des Saftes entfernt, bleibt für das Spodium blos eine in dieser Richtung untergeordnetere Aufgabe auszuführen, nämlich die zurückgebliebenen, durch eine dreifache Saturation nicht entfernbaren Salze auszuscheiden und so die möglichst höchste Reinheit des Saftes zu erzielen. Indem aber, wie nicht nur vorauszu-

1) Revue de Ind. chim. et agric. 5 Nr. 41.

2) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 873.

ist, das nicht nur den Farbstoff und organische Substanzen ausser Zucker angreifen wird, sondern weil der Zucker als besonders sauerstoffreiche organische Substanz auch im Safte und zwar in grösster Menge enthalten ist, auch diesen theilweise reduciren und also zerstören wird. Mechanische Filtrirvorrichtungen, — früher zum Zwecke der Reinigung des Wassers verwendet, sind in zahlreichen, auch mit Kies beschickten Exemplaren bekannt, und macht es sich sonderbar, solche nun zu ganzen complicirten Filterbatterien verbunden zu wissen, namentlich wenn man bedenkt, dass derselbe Zweck — die mechanische Reinigung — auf eine viel einfachere Art und Weise durchführbar ist; nämlich durch Aufstellung zweier solcher Wasserreiniger, durch deren einen bis zur Verstopfung Saft geleitet wird, während der andere zu dieser Arbeit vorbereitet ist. Die bestehende Filterbatterie jedoch belasse man ihrem ursprüglichen löblichen Zweck, dem Fabrikanten gute, kräftige und gesunde Säfte zu liefern, deren weitere Verarbeitung keine Schwierigkeiten mehr bietet. Um dieses Ziel zu erreichen und doch die Kosten der Filtration zu reduciren, pflegen, namentlich in der neueren Zeit, die Zuckerfabrikanten grosse, nach belgischem Muster eingerichtete Saturationen einzuführen; damit ist aber blos in einer Richtung hin dem Geiste des Fortschritts Genüge gethan, denn auch bei dieser Einrichtung kann der Verbrauch des Spodiums nur theilweise verringert werden. Behandelt man dagegen die kleine angewandte Spodiummenge beim Gebrauche, sowie der Wiederbelebung in der richtigen Art, so ergiebt sich daraus schon die so ersehnte Ersparniss. Die Anwendung der Knochenkohle in ihrer jetzigen Form ist aber irrationell, indem dieselbe in Stücken eine weit schwächere Wirkung auf die Säfte ausübt als in Pulverform. Die Benutzung des Spodiums als Pulver ist eine alte, aber doch nicht ausgeführte Idee; abgesehen von der allerersten Anwendung des Spodiums, als man noch nicht die jetzige Art der Filtration und Regeneration kannte, wurde sie schon vielfach empfohlen und doch, trotz der erkannten im Vergleich mit Stückenspodium vierfach stärkeren Wirkung, ist man immer gezwungen gewesen, von dieser Art der Anwendung abzulassen, denn die Schwierigkeiten, die bei der Wiederbelebung des Spodiumstaubes auftreten, scheinen unüberwindlich zu sein. Die Anwendung von 5 Proc. Spodium bei einer Verarbeitung von durchschnittlich 2000 Meter-Ctr. (200 Tonnen) Rübe, erfordert eine tägliche Benutzung von 100 Meter-Ctr. Spodium, von welcher Menge man 70 Meter-Ctr. auf Dicksaft und 30 aber auf Dünnsaft rechnet. Nun kann man die auf Dicksaft entfallenden 70 Meter-Ctr. in Form von Pulver verwenden, wo dann blos der vierte Theil dieser Menge, also 18 Meter-Ctr. Staub genügen, um dieselbe Reinigung zu erzielen. Die Verwendung des Staubs auf den Dicksaft ist deshalb zu empfehlen, weil man hier mit kleineren Saftmengen zu thun hat und dann hauptsächlich weil der hier zur Reinigung gelangende Saft durch die allenfalls vorausgegangene Dünnsaftfiltration in so weit von allen leicht absorbirbaren Stoffen befreit ist, dass diese Reinigung blos solchen Nichtzuckerbestandtheilen des Saftes gewidmet wäre, die

der Absorption fähig, doch bis hierher gelangt sind und hier also durch das energisch wirkende Spodiumpulver zum grossen Vortheil des Saftes aus demselben entfernt werden. Der filtrirte Dünnsaft gelangt auf die Verdampfkörper, wird zum Dicksafte verkocht und von hier in Pfannen die mit Mischvorrichtungen versehen sind, abgelassen, wo die Zugabe des Pulvers stattfindet. Nach einem gründlichen Durchmischen und Aufkochen wird der Saft mittels einer einfachen Pumpe durch Schlammpressen getrieben, deren Filtrirmaterial aus dichtem Gewebe verfertigt ist. Zu dieser Filtration genügen vollkommen 4 Schlammpressen. Ist eine Presse voll, so wird das darin befindliche Pulver gehörig ausgesüsst, was hier speciell in dieser Art vollkommen und unbeschadet der Reinheit der Absüsswässer geschehen kann, und der so gewonnene Staub zur Wiederbelebung gebracht. Die Wiederbelebung geschieht wie folgt: Immer wird eine proportionelle Menge Staub zu dem zur Regeneration gelangendem Dünnsaftspodium zugesetzt und kann es in dieser Form alle Phasen der Regenerationsmethode durchmachen, ohne dass man durch seine Gegenwart, wie dies eigentlich in der Praxis thatsächlich auch heute geschieht, gestört wird. Die Gährung findet in der alten Weise statt. Nach der Ausgährung wird es am besten in den Eisfeldt-Thumbschen Ausdampf- und Waschcylindern behandelt. Nach gehörigem Auskochen gelangt es auf die Trockenplatten und in die Glühcylinder. Das geglühte Spodium wird aber erst gewaschen und zwar uf der Pitroff-Hawelka'schen Waschmaschine, wo sich gleichzeitig der taub abscheidet und in den unterhalb der Waschmaschine befindlichen bsatzgruben absetzt. Von hier wird er herausgenommen und auf gene Trockenplatten gebracht und nur so weit getrocknet, dass er in sammenhängenden Stücken wieder in die Saftarbeit gebracht werden ann. — F. Nowak[1]) empfiehlt die Erwärmung des Saftes innerhalb r Filterbatterie.

Mit dem neuen Spodiumsurrogat von J. Stranecky hat . v. Wachtel[2]) Versuche ausgeführt. Die verwendete Grundmasse ist n gelbes, poröses Mineral, eine Art Bergkork, bestehend aus 94,26 Proc. ieselsäure, 5,10 Proc. Eisenoxyd und Thonerde, 0,64 Proc. Magnesia. ie Masse wird geglüht, in Stücke gebrochen, mit organischen Stoffen etränkt und diese verkohlt. Hierzu wurde anfangs eine 5procentige eimlösung, dann mit gleich gutem Erfolg eine 5proc. Melasselösung erwendet. Das beste Resultat erhielt man durch Glühen der Grundasse mit alkalischem Blut, während Fette und Kohlenwasserstoffe hierzu öllig unbrauchbar waren. Die Stärke der Entfärbungsfähigkeit hängt esentlich vom Kohlenstoffgehalt des künstlichen Spodiums ab. Gewöhnlich genügte eine 3malige Tränkung mit Melasse, um einen Kohlenstoffgehalt von 3 Proc. zu erhalten; bei nochmaliger Tränkung erhielt man einen solchen von etwa 5 Proc.; doch ist das erhaltene Spodium

1) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. 209.
2) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. 487.

um so besser, je plötzlicher und heftiger die bei Luftabschluss angewendete Wärme einwirkt. Das künstliche Spodium ist etwas härter und verliert seinen Kohlenstoffgehalt schwerer durch Glühen an der Luft als Knochenkohle, sein Raumgewicht ist geringer, als das der letzteren. Die durchschnittliche Zusammensetzung von Dünnsaft vor und nach der Filtration durch Knochenkohle und künstliches Spodium war folgende:

	Unfiltrirt	Filtrirt durch Knochenkohle	Filtrirt durch künstl. Spodium
Saccharometer . .	21,37	21,92	21,51
Polarisation . . .	19,13	20,42	19,87
Alkalinität . . .	0,0616	0,0398	0,0298
Farbe	8,31	2,53	4,84
Quotient	89,64	92,96	92,33

Das künstliche Spodium wirkt demnach auf die Entfernung der Alkalinität des Saftes kräftiger, auf Farbe und Quotient weniger stark als Knochenkohle. Auch bei der Filtration von Dicksaft waren Farbe und Quotient weniger gut als mit Knochenkohle.

Um die Filtration der Rübensäfte über Knochenkohle zu umgehen, versetzt Jünemann[1]) den geschiedenen, saturirten und filtrirten klaren Saft, welcher eine Alkalinität von etwa 0,06 zeigt, mit Schwefligsäure bis fast zur Neutralisation. Nun wird abgedampft bis auf 28° B., vom ausgeschiedenen Gyps mittels Filterpressen getrennt, bei etwa 75° mit gepulvertem Witherit behandelt und von dem gebildeten kohlensauren Calcium und schwefelsaurem Baryum abfiltrirt, worauf der Saft sofort weiter verkocht werden kann. Bei einem bezüglichen Versuche wurden 1,102,171 Kilogrm. in Arbeit genommen von folgender durchschnittlicher Zusammensetzung:

Saccharometer . . .	12,4
Zucker	9,42
Nichtzucker	2,98
Quotient	76,0

Der Saft enthielt nach der ersten und zweiten Saturation:

	I	II
Saccharometer	6,8	6,76
Zucker	5,45	5,55
Quotient	80,10	82,1

Nach der Behandlung mit Schwefligsäure hatte der Saft einen Reinheitsquotienten von 90,2 Proc., es war also eine Verbesserung um 8,1 Proc. eingetreten. Dem entsprechend deckten sich die Brode auch leicht aus, enthielten keine Spur Gyps, waren durchgehends schön weiss und zeigten folgende Zusammensetzung:

Zucker	99,90
Wasser	0,01
Asche	0,04
Organischer Nichtzucker . .	0,05

1) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. 388.

Bei einem ferneren Versuche mit 811 Tonnen Rüben enthielt der Saft vor und nach der ersten und zweiten Saturation:

	Saft	1. Saturation	2. Saturation
Saccharometer	11,57	6,84	6,70
Zucker	8,88	5,43	5,45
Nichtzucker	2,69	—	—
Quotient	76,70	79,0	81,3

Nach der Behandlung mit Schwefligsäure hatte der Saft einen Reinheitsquotienten von 89,1 Proc., es war also eine Verbesserung von 8 Proc. eingetreten. Nachdem dieser Saft auf 28° B. eingedickt und filtrirt war, wurde er unter stetem Umrühren mit 1 Proc. gepulverter schwefelsaurer Thonerde versetzt, die überschüssige Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und wieder filtrirt, endlich zur Füllmasse eingekocht; dieselbe enthielt:

Zucker	88,95
Wasser	8,65
Asche	6,55
Organischer Nichtzucker . .	1,85
Quotient	97,3

Die erhaltenen Brode deckten sich leicht aus und waren tadellos weiss. Der bei diesem Verfahren sich bildende sehr voluminöse Niederschlag ist sehr schwer durch Filtration von der Flüssigkeit zu trennen und muss daher diese letztere mit grossem Druck in die Filterpressen gepresst werden. In dem abgepressten trockenen Niederschlage finden sich grosse Mengen von Alaun, schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurem Baryt und organischen Stoffen.

G. F. Meyer[1]) vertheidigt seine Kiesfiltration (Jahresbericht 1880 S. 578). Bei der dreifachen Dünnsaftsaturation fällt die Saturation des Dicksaftes, welcher vor der Filtration nur aufgekocht wird, fort. Man hält die Alkalinität der ersten Saturation auf 0,14 Proc., die der zweiten auf 0,06 Proc. und saturirt in der dritten den kochenden noch mit etwas Kalk versetzten Dünnsaft mittels Schwefligsäure auf 0,03 Proc. Alkalinität (CaO). Der aus dem Dünnsafte sich ausscheidende schwefligsaure Kalk, welcher in den Filtern zurückbleibt hatte im lufttrockenen Zustande folgende Zusammensetzung:

Wasser	4,680
$CaSO_4$	2,161
$CaSO_3$	58,172
CaO	14,644
Organisches	20,178
	99,835

Es werden daher durch die Schwefligsäure aus dem Dünnsafte 0,006 Proc. organische Substanz ausgeschieden, was auf Dicksaft berechnet 0,018 Proc. und auf Füllmasse I ohngefähr 0,18 Proc. beträgt. Und doch ist die Schwefligsäure beizubehalten, weil sonst dunkle Füll-

1) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 7 p. 62.

massen und grau gefärbter Zucker erhalten würde. Wie nachfolgend Analysen von in Gronau genommenen Proben zeigen, verschwindet beim Eindampfen die Schwefligsäure mehr und mehr und zwar durch Ausscheidung von schwefligsaurem Calcium.

	I. Saturation	II. Saturation	Mit SO_2 behandelter Dünnsaft (III. Sat.)	Filtrirter Dicksaft
Specifisches Gewicht	1,034	1,0326	1,034	1,1754
Direkt bestimmte Trockensubstanz Proc.	8,13	7,97	7,93	38,55
Proc. Zucker (Polarisation) . .	6,37	6,52	6,51	32,00
Reinheits-Quotient	75,9	81,8	82,1	83,3
Asche Proc.	0,521	0,418	0,398	1,708
Alkalinität (Proc. CaO)	0,153	0,036	0,028	0,04
Kalk Proc.	0,104	0,016	0,036	0,061
Schwefelsäure Proc.	0,016	0,019	0,035	0,090
Schwefligsäure Proc.	—	—	0,0176	0,0211
Farbe (Stammer's Chromoskop)	42,2	46,0	37,7	39,06

Auf den Schwefelsäuregehalt des erhaltenen Zuckers soll nach Meyer die Behandlung des Saftes mit Schwefligsäure ohne Einfluss sein.

Nevole[1]) bemerkt zu dieser Kiesfiltration, dass dieses Verfahren eigentlich Verbesserung der Saftreinigungsmethode mittels Kalk genannt werden sollte. Der Kies ist dann Nebensache, er könnte wohl mit gleichem Erfolg durch was immer für ein anderes rein mechanisch wirkendes Material, z. B. durch verbranntes Spodium oder Hobelspähne (die thatsächlich in einer böhmischen Fabrik, allerdings nur zur Vorfiltration, mit ganz befriedigendem Erfolg Verwendung finden) ersetzt werden. Die Anwendbarkeit der Schwefligsäure, welche den Hauptzweck hat, das vollständige Aussaturiren der Säfte, das mit Kohlensäure wegen der dabei eintretenden starken Nachdunkelung der Säfte unthunlich ist, zu ermöglichen und welche aus diesem Grund wohl mit gleichem Erfolg durch Phosphorsäure ersetzt werden könnte (was in der Peceker Rüben-Zuckerfabrik unter Umständen auch geschieht), sieht er in Bezug auf den weiteren Verlauf der Fabrikarbeit noch als offene Frage an. — K. Stammer[2]) spricht sich wenig günstig über die Kiesfiltration aus. — Nach Nagel u. A.[3]) kommt es hierbei lediglich auf die sorgfältige Behandlung des Saftes mit Kalk und Schwefligsäure an, nicht auf die Filtration über Kies und wird es auch genügen den Saft durch Filterpressen laufen zu lassen. — Nach Drenkmann[4]) bestand der in Trotha er-

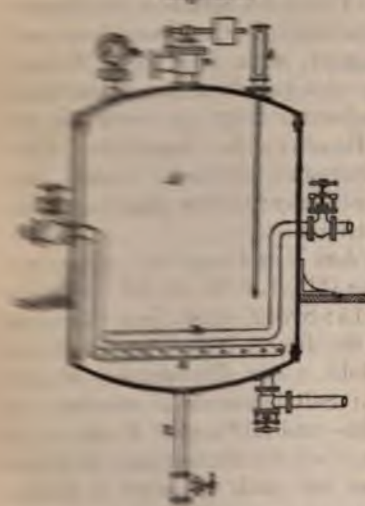
1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 6 p. 101.
2) Lehrbuch der Zuckerfabrikation; Ergänzungsb. 1881 p. 231.
3) Zeitschrift des Vereins f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 584, 599.
4) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 971.

... im Wesentlichen aus schwefligsaurem Calcium; ... nicht abgeschieden, so dass die Wirkung der ... Dünnsaft zunächst nur eine absättigende ist. ...at, namentlich aber auf den Dicksaftfiltern ab... enthält dagegen neben Kalksalzen anderer organi...che Mengen stickstoffhaltiger, organischer Säuren, ...d, wie der durch Saturation mit Kohlensäure ge...lamm. Während letzterer nur wenig Alkalien mit ... der durch Mitkochung des schwefligsauren Kalkes ...dende Niederschlag weit reicher an Alkalien, so dass ...er ausscheidende schwefligsaure Kalk vereinige sich ...n Alkalien theilweise zur Doppelverbindung. Die ... den Reinheitsquotienten 90,8; dabei entfallen auf ...er nur 4,0 bis 4,2 Theile Salz (Asche), während in ... altüblicher Fabrikation bei gleichem Reinheitsquotienten ... meist 5,25 Salze (Asche) gefunden werden. Die aschen...üllmassen alter Art pflegen zu enthalten 4,2 bis 4,5 Proc. ...üllmassen, welche aus geschwefelten Dünnsäften stammen, ...nur 3,6 bis 3,7 Proc. Asche Gewichtsprocent. Die Haupt...llzieht sich also beim Verkochen der Säfte zu Dicksaft. Sie ...deutend als die der Dicksaftcarbonisirung für Beseitigung ..., speciell stickstoffhaltiger Säuren, entfernt aber mehr als ...Alkalien und schafft so salzärmere Füllmassen als jene. Trotz ...be ist die Füllmasse verhältnissmässig reicher an organischem ...ker als die Füllmassen sonstiger Arbeit. Das aus der Füll...schleuderte Produkt enthält bei Polarisation von 95,4 Proc. ...8 Proc. Salze. Der vom ersten Produkt abgeschleuderte Syrup ...chsichtig und verhältnissmässig sehr hell, zeigte aber nur einen ...itsquotienten 71,77. Dieser Syrup scheidet allmälig auf der ...äche eine Decke von schwefligsaurem Kalk aus, welchem schweflig... Alkalien beigemengt sein mögen. Es ist also eine greifbare Reini...der Säfte ersichtlich. Die Fabrikate haben, wenn sie auch nicht ...ind an organischen Nichtzuckerstoffen, doch den Vorzug einer ...nstigkeit. Schon bei Untersuchung der Dünnsaftschläuche ersah ... dass der schwefligsaure Kalk haltbar ist und Umwandlung in ...felsauren Kalk kaum in bemerkenswerther Weise stattfindet. ...es stellt sich heraus bei Untersuchung der Produkte. Im 1. Pro...ind nur 1 bis 1,5 Hundertstel Proc. schweflige Säure nachweisbar, ...icht erheblich mehr, als in den Zuckern, welche aus der Seyffert'... Kochmethode gewonnen werden. Der von Produkt 1 abgeschleu... Syrup, welcher auf 2. Produkt verkocht werden soll, enthält etwa ... 5 Hundertstel Proc. Schwefligsäure. Wie beim Verkochen der ... zu Dicksaft sich schwefligsaurer Kalk ausschied, wird beim Ein...n des 2. Produktes wiederum eine solche Abscheidung stattfinden ...icht trägt gerade diese dazu bei, die Krystallisationsfähigkeit des ...oduktes zu erhöhen. Eine Abscheidung durch Filtration ist bei

dem 2. Product nicht ausführbar. Die Befreiung der Nachp von dem noch vorhandenen schwefligsauren Kalk würde wahrsc nur durch Klärung des zu verkochenden Syrups mittels Blut zu e sein. — Nach Hahne ist die Dicksaftsaturation schon in vielen F eingeführt und wohl meistens mit gutem Erfolge. Wenn man de auf mit Kohlensäure saturirt, so kann man den Schlamm durch pressen zurückhalten. In Fabriken aber, welche den Dünnsa 3. Saturation mit Schwefligsäure behandeln, hat er beobachtet, Klärung des Saftes durch Filterpressen nicht gehen wollte. D Schlamm aus dieser 3. Saturation dringt durch alle Tücher, auc die doppelten, hindurch.

Zur Ausscheidung der überschüssigen Schw säure aus den damit entfärbten Zuckersäften ve A. Reinecke in Kön (*D. R. P. Nr. 14,024 schlossenes Gefäss *A* (F mit Manometer *m*, Sic ventil *v* und Thermo Die Schwefligsäure wir das Rohr *s* eingeleite wird der entfärbte Saft der Dampfschlange *n* bis 120° erhitzt u Trennung von dem ge Niederschlage durch Ro Filterpresse abgelassen.

Fig. 137.



C. Bögel[1]) hat ermuthigende Resultate Anwendung von Sc ligsäure in der Zu industrie erhalte Vivien und Mes empfehlen die Schwef als reines Gas unter Druck auf die Dicksäfte einwirken zu lasse

Das beste Verfahren zur Herstellung einer reinen Phosphorsäure für Zuckerfabriken besteh A. Rosse in Braunschweig (D. R. P. Nr. 12,372) darin, dass m wenige Knochenmehle mit Schwefelsäure anrührt und dann mit und heissem Wasser in mehreren Gefässen auflöst, so dass stets d Gefäss die concentrirte Lauge ergiebt. Bei Anwendung von Schwefelsäure erhält man erhebliche Mengen von Metaphosphe bei der von 40 Proc. weniger und bei der von 30 Proc. nur g Spuren von Metaphosphorsäure. Zu dem heissen Auszuge der Ph

1) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. 65.
2) Sucrer. indig. 18 p. 216.

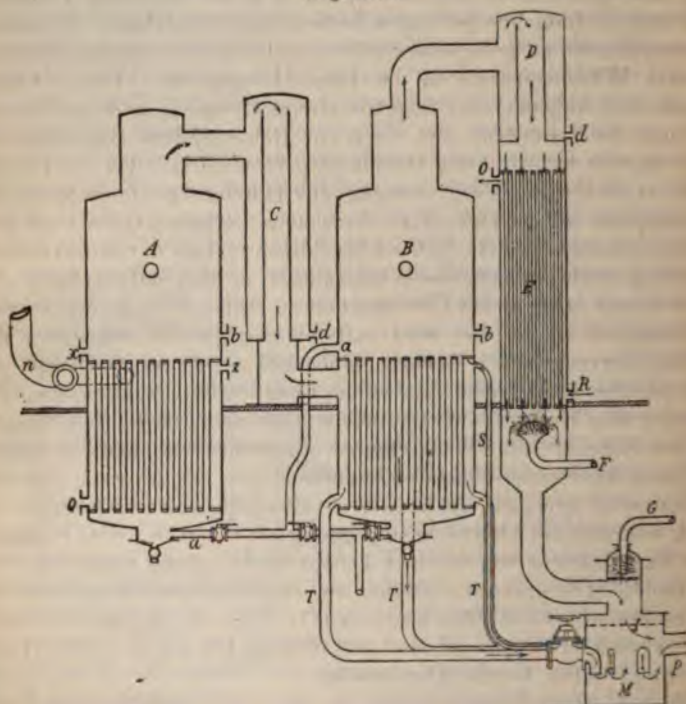
äure aus mit 30procentiger arsenfreier Schwefelsäure angerührter Knochenkohle setzt man so lange unter stetem Umrühren frisch niedergeschlagenen phosphorsauren Baryt, bis dieselbe deutliche Spuren von aufgelöstem phosphorsauren Baryt enthält, dann setzt man soviel von der nicht mit phosphorsaurem Baryt behandelten Auflösung hinzu, bis der überschüssig zugesetzte Baryt gefällt ist; hierauf folgt ein Zusatz von einer Auflösung von frisch gefälltem oxalsauren Baryt in Phosphorsäure, welche der noch in der Flüssigkeit enthaltene Gyps in oxalsauren Kalk und schwefelsauren Baryt zerlegt. Der grösste Theil des oxalsauren Kalkes schlägt sich nieder; nur ein geringer Theil bleibt aufgelöst, der beim Erkalten der Phosphorsäure herauskrystallisirt. Die Zersetzung des Gypses durch oxalsauren Baryt ist genau, und erhält man bei vorsichtiger Arbeit eine mit phosphorsaurem Kalk gesättigte Phosphorsäure, die frei von Gyps ist und nur Spuren von Baryt enthält, welche als phosphorsaurer Baryt beim Fällen des Kalkes in den Zuckersäften mit phosphorsaurem Kalk niederfallen. Der oxalsaure Baryt zersetzt auch den Gyps in der Phosphorsäure, wenn diese grosse Mengen Metaphosphorsäure enthält, doch ist es stets gut, die Bildung dieser Säure zu vermeiden, da dann weniger oxalsaurer Baryt zu verwenden ist. Anstatt Knochenkohle können auch Knochenasche, Koprolithe, Phosphorite, und die verschiedenen Guanosorten verwendet werden, nur müssen letztere vor der Behandlung mit Schwefelsäure geglüht werden, um die organischen Substanzen zu zerstören.

Verdampfapparate. Bei dem Verdampfapparate von G. Turek und J. Kettler in Ratibor (*D. R. P. Nr. 13,407) treten die Retourdämpfe durch das Rohr n (Fig. 138 S. 642) in den Vorkocher A und verlassen denselben bei Q, während der direkte Dampf bei z einströmt, der Saft bei x eintritt und durch Rohr a zum Fertigkocher B geht. Die Uebersteiger C und D sind mit Saftabflussrohr d versehen, der Röhrencondensator E mit Wasserzufluss und Abflussrohr R und O. Die aus dem Vorkocher A herrührenden und aus der Heizkammer des Fertigkochers B tretenden Dämpfe gelangen nun nicht wie sonst in Brüdenpumpen oder Condensationsgefässe, um in letzteren durch aus Brausen tretendes Wasser condensirt zu werden, sondern durch Rohre T und S in einen eigens dazu construirten Condensator M, welcher bis zum Siebe I immer mit Wasser aus den Brausen F und G gefüllt ist und mittels Rohr P mit der Luftpumpe in Verbindung steht. Die Pumpe saugt in Folge dessen nur 50 bis 55° warmes Wasser ab. Sollen die Apparate gereinigt werden, so lässt man bei b Wasser eintreten.

Bei dem Verdampfapparat von A. Herbst in Moskau (*D. R. P. Nr. 10,686) sind die Verdampfkörper mit Heizrohrsystemen ausgestattet. Jedes Rohrsystem besteht aus einem völlig frei auf Knaggen der gusseisernen Mantelringe ruhenden Cylinder, welcher von einer grossen Anzahl Rohre durchsetzt ist. In das Rohrsystem des ersten Körpers wird durch einen Stutzen direkter Dampf oder Retourdampf eingeführt. Der Dampf umströmt die Rohre und erwärmt Boden, Decke'

und Mantel des Cylinders, welche ebenfalls als Heizfläche dienen, während das gebildete Condensationswasser seitlich abfliesst. Die im ersten Körper aus den Säften entwickelten Dämpfe gelangen durch Stutzen in das Rohrsystem des zweiten Körpers, die dadurch hier in gleicher

Fig. 138.



Weise entwickelten Dämpfe in das Rohrsystem des dritten Körpers. Von hier steigen die aus den einzukochenden Säften sich entwickelnden Dämpfe durch Stutzen in den Condensator, welcher genau so wie die Rohrsysteme des dritten Körpers construirt ist. Die Dämpfe werden hier mit Kühlwasser so wirksam condensirt, dass für die Luftpumpe nur die geringe Arbeit verbleibt, die in dem Verdampfkörper vorhandene Luft und die sich entwickelnden Ammoniakdämpfe zu entfernen [1]). — Der Vacuumapparat von Wegelin und Hübner in Halle (*D. R. P. Nr. 12,297) ist mit besonderem Einsatzgefäss für die einzudampfende Flüssigkeit versehen.

L. H. Thielmann in Wolfenbüttel (*D. R. P. Nr. 15,573) empfiehlt ein Röhrensystem in Vorwärm- und Verdampfapparaten, wel-

1) Vergl. Dingl. Journ. 242 p. *211.

ches aus gegen den Horizont geneigt gelegten Röhren, welche von den Säften durchströmt werden, gebildet ist, und dessen senkrechte Rohrwände in zwei parallelen Sehnen eines Kreises liegen. — Um die Leistung der Verdampfapparate mit zwei oder mehr Körpern zu erhöhen, will H. Redlich in Breslau (*D. R. P. Nr. 15,655) die bisherigen Temperaturunterschiede vergrössern, indem er die von einem Verdampfkörper zum anderen übergeführten Brüdendämpfe überhitzt. Er schaltet zu diesem Behufe an geeigneter Stelle zwischen je zwei Verdampfkörpern besondere Wärmeapparate in die Brüdenleitung ein. Diese Wärmeapparate sind stehende oder liegende eiserne Cylinder, in deren Innerem eine kupferne Dampfschlange oder ein Röhrensystem angeordnet ist, welche letztere mit direktem Dampf gespeist werden. Da die Brüdendämpfe in Folge der Vergrösserung des Durchgangs-Querschnitts den Wärmeapparat mit geringerer als ihrer ursprünglichen Geschwindigkeit passiren, so haben sie Zeit, sich zu überhitzen und zu der bereits in ihnen enthaltenen noch eine gewisse Wärmemenge in sich aufzunehmen, die bei der darauf erfolgenden Condensation zu Gunsten der zu verdampfenden Flüssigkeit wieder frei wird und demzufolge eine schnellere Verdampfung hervorbringt. Der zur Ueberhitzung benutzte Dampf soll, sofern örtliche Verhältnisse eine solche Combination gestatten, unmittelbar weiter zum Kochen oder Erwärmen verwendet, z. B. dem Vacuum oder den Scheide- oder Wärmpfannen zugeführt werden, anderenfalls aber durch Anordnung eines Condensationstopfes am Ausgang aus dem Wärmeapparat innerhalb des letzteren vollständig zur Condensation gelangen, während der Dampfeingang immer offen und in Folge continuirlichen Nachströmens von frischem Dampf die Spannung annähernd constant bleibt. (Die praktische Brauchbarkeit dieser Einrichtung erscheint doch zweifelhaft.) — F. Zickerick (*D. R. P. Nr. 13,455) beschreibt eine Vorrichtung zur gleichmässigen Dampfvertheilung an Robert'schen Verdampfapparaten.

Nach N. Rillieux in Paris (*D. R. P. Nr. 15,569) bedarf man bei den aus mehr als drei Körpern zusammengesetzten Apparaten direkten Dampf, den man in den Dampfgenerator *K* (Fig. 139 S. 644) für abgehenden Maschinendampf leitet, von welchem aus der erste Körper mittels des Ventiles *I* gespeist wird und welches mit Druckregulator *A* versehen ist. Da der erste Körper den Dampf für den übrigen Theil des Verdampfapparates liefert und mit den Retourdämpfen der sämmtlichen Betriebsmaschinen geheizt wird, so bewirkt man die Ableitung des Condensationswassers aus den Heizschlangen des Vacuumapparates in folgender Weise. Die Heizschlangen sind an ihrem Austritt mit Absperrventilen *B* versehen und mit einem gemeinschaftlichen Abzugsrohr *C* verbunden, dessen anderes Ende *D* mit einem von dem unteren Ende des Heizraumes des ersten Körpers ausgehenden Rohr in Verbindung steht. Auf diese Weise wird der geringe Ueberschuss an Dampf, welcher etwa mit dem Condensationswasser aus den Heizschlangen des Kochapparates entweichen sollte, zum Heizen des ersten Körpers mit verwendet, während das Con-

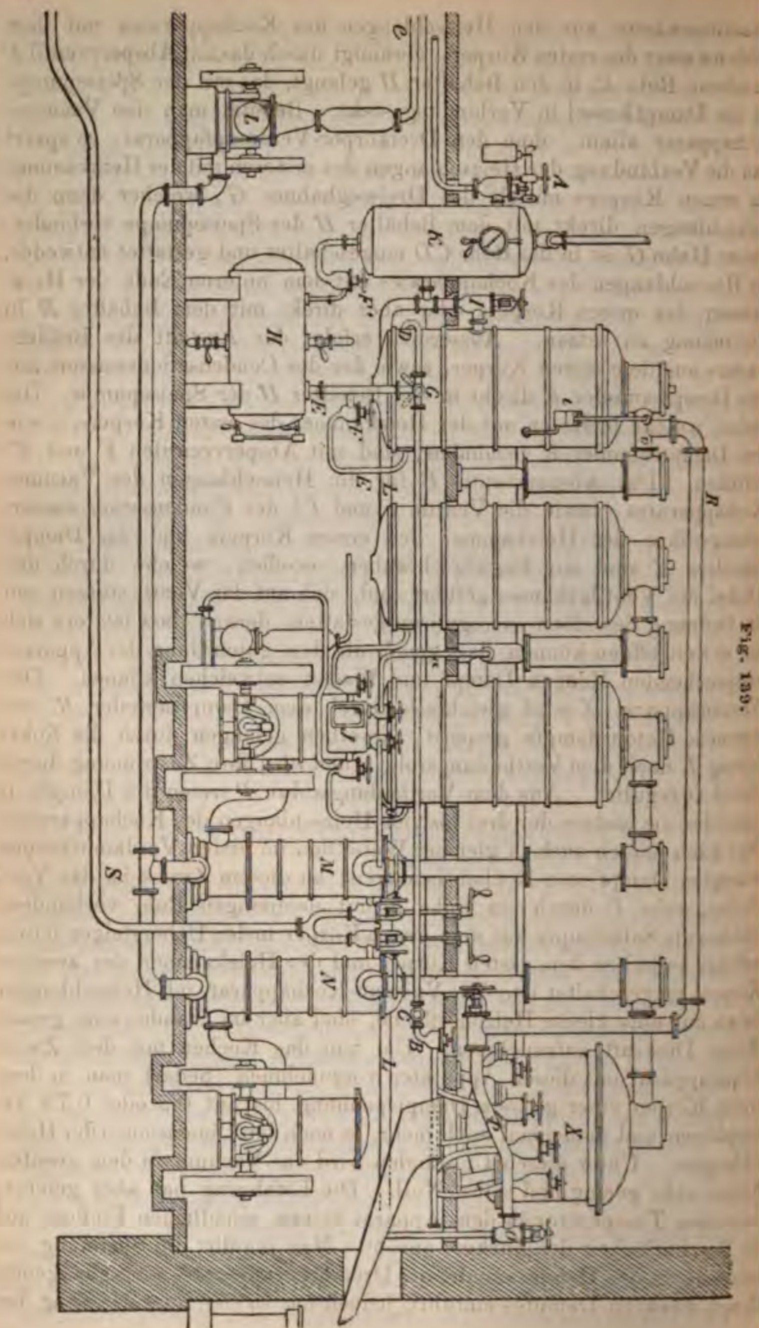


Fig. 139.

densationswasser aus den Heizschlangen des Kochapparates mit dem Brüdenwasser des ersten Körpers, vereinigt durch das mit Absperrventil *F* versehene Rohr *E*, in den Behälter *H* gelangt, das mit der Speisepumpe für die Dampfkessel in Verbindung steht. Benutzt man den Vacuum-Kochapparat allein, ohne den Dreikörper-Verdampfapparat, so sperrt man die Verbindung der Heizschlangen des ersteren mit der Heizkammer des ersten Körpers mittels des Dreiweghahnes *G*, welcher dann die Heizschlangen direkt mit dem Behälter *H* der Speisepumpe verbindet. Dieser Hahn *G* ist in das Rohr *CD* eingeschaltet und gestattet entweder, die Heizschlangen des Kochapparates mit dem unteren Ende der Heizkammer des ersten Körpers oder aber direkt mit dem Behälter *H* in Verbindung zu setzen. Ausserdem erfolgt der Austritt des Brüdenwassers aus dem ersten Körper, sowie der des Condensationswassers aus dem Dampfsammler *K* direkt in den Behälter *H* der Speisepumpe. Die Rohre, welche letzteren mit der Heizkammer des ersten Körpers, sowie dem Dampfsammler *K* verbinden, sind mit Absperrventilen *F* und F^1 versehen. Das Absperrventil *B* für die Heizschlangen des Vacuum-Kochapparates, sowie die Ventile *F* und F^1 der Condensationswasserleitungsrohre der Heizkammer des ersten Körpers und des Dampfsammlers *K* sind mit Regulirschrauben versehen, welche durch den Deckel des Ventilgehäuses geführt sind, sich auf das Ventil stützen und die Oeffnung desselben zu reguliren gestatten, derart, dass letztere sich nur so weit öffnen können, dass genau die dem guten Gang der Apparate entsprechenden Mengen Dampf und Wasser entweichen können. Der Vacuumapparat *X* wird gleichfalls durch dem Dampfsammler *K* entnommene Retourdämpfe gespeist; dieselben gelangen durch die Rohrleitung *L* nach dem Vertheilungsrohr *P* und wird ihre Zuströmung durch Ventil *O* regulirt. Aus dem Vertheilungsrohre *P* treten die Dämpfe in eine oder die andere der drei bis vier Heizschlangen des Kochapparates. Man kann jedoch auch in gleicher Weise den im ersten Verdampfkörper erzeugten Dampf zum Kochen benutzen; zu diesem Zweck ist das Vertheilungsrohr *P* durch ein Rohr *R* mit demjenigen Rohr verbunden, welches die Saftdämpfe aus dem ersten Körper in den Uebersteiger leitet, welcher zwischen dem ersten Körper und der Heizkammer des zweiten Körpers eingeschaltet ist. Die Vacuum-Kochapparate mit Heizschlangen haben nur eine kleine Heizoberfläche, sind aber im Stande, eine grosse Menge Dicksaft aufzunehmen. Um nun das Kochen mit dem Zweikörperapparat mit diesen Apparaten vorzunehmen, bedarf man in dem ersten Körper einer grossen Dampfspannung bis auf 0,5 oder 0,75 Atmosphären und manchmal auch mehr, je nach den Dimensionen der Heizschlangen. Unter diesen Umständen wird das Vacuum in dem zweiten Körper sehr gering und selbst Null. Die Erfahrung hat aber gelehrt, dass diese Temperatur in dem Apparat keinen schädlichen Einfluss auf die Beschaffenheit des Zuckers ausübt. Man regulirt die Spannung, indem man in den Dampfsammler des Dreikörperapparates eine genügende Menge direkten Dampfes einführt, jedoch nur so viel, dass der Gang der

Betriebsmaschinen nicht schädlich beeinflusst wird. Die Spannung in diesem Dampfsammler kann mitunter auf eine Atmosphäre oder mehr steigen. Bisher hat man niemals in dieser Weise gearbeitet, die Benutzung des direkten Dampfes dient somit hier einem ganz anderen Zweck als gewöhnlich. Man kann jedoch die normale Spannung im ersten Körper nur bei kleinen Apparaten aufrecht erhalten, für grössere Apparate ist eine besondere Vorrichtung erforderlich. Zu diesem Zweck wird in dem Dampfabgangsrohr des ersten Körpers vor oder hinter dem Saftfänger eine Drosselklappe oder irgend ein anderes passendes Regulirventil *v* angeordnet, welches den Durchgang des Dampfes nach dem zweiten Körper hemmt, wenn die Spannung nicht derjenigen gleich ist, welche man wünscht. In diesem Augenblicke muss man die Drosselklappe genügend weit öffnen, um die Spannung regulär zu halten. Dieses Drosselventil kann in folgender Weise automatisch regulirt werden: An der Wand des ersten Körpers wird von aussen ein kleiner Dampfcylinder *t* angeordnet, der durch ein Rohr mit dem Innern des ersten Körpers derart verbunden ist, dass auf der unteren Seite des in diesem Dampfcylinder sich bewegenden Kolbens dieselbe Spannung wie im Innern des ersten Körpers herrscht, während auf der oberen Seite des Kolbens Atmosphärendruck lastet. Der Kolben wird nun derart belastet, dass er sich erst hebt, wenn die Spannung in dem ersten Körper diejenige Höhe erreicht, welche man in diesem Körper haben will. Nun verbindet man die Kolbenstange mit einem Hebel, der auf der Drehaxe der Drosselklappe sitzt, derart, dass wenn der Kolben seine tiefste Lage einnimmt, die Drosselklappe geschlossen ist, während sie offen ist, wenn der Kolben sich oben befindet, d. h. die Spannung in dem ersten Körper derjenigen gleichkommt, welche man erhalten wird, oder aber grösser wird. Zwischen diesen beiden Grenzen wird der Kolben abwechselnd eine Stellung einnehmen, welche den Spannungsdifferenzen in dem ersten Körper entsprechen, derart, dass diese Spannung constant bleibt.

Die Brüdendämpfe aus diesem ersten Körper können ebenfalls mit zum Heizen der Verdampfapparate mitverwendet werden.

Wird der Kochapparat durch direkten Dampf von höherer Spannung erhitzt, so werden die Brüden (Condensationswasser und Dampf) nach dem ersten Verdampfkörper geleitet. Benutzt man den Dampf aus dem Dampfsammler oder die von den Maschinen kommenden Abdämpfe, so leitet man die Brüden aus diesem Kochapparat nach dem zweiten Verdampfkörper. Wird der Dampf aus dem ersten Körper zu genanntem Zweck benutzt, so leitet man die Brüden nach dem dritten Körper und zum Condensator. Zu diesem Zwecke ist längs der Apparate ein Rohr angeordnet, von dem mit Absperrventilen oder Hähnen versehene Rohre sich abzweigen. Das Condensationswasser des ersten und zweiten Körpers fliesst in einen gusseisernen Kasten *J* (Fig. 139 u. 140) mit zwei Abtheilungen; die linke *a* ist für das Condensationswasser des zweiten Körpers bestimmt und enthält einen Schwimmer *b*, welcher auf eine Drosselklappe c wirkt, die dazu bestimmt ist, die Verbindung der Abtheilung *a*

diese zweite Ab-
und von



sunken
beiden
rgestellt
lung von
ndig sein
Flüssigkeit
ischen den
iese Verbin-
n, während
n genügt.
verlassenden
gewöhnlichen
i letzteren ein
hnetes Vacuum
nd ausgebreitete
pparates nur ein
mpen austretende
Dampf sein sollte,
nterschied von 30°.
der Luft und nicht-
s letzten Körpers der
genügende Berührung
timmten Wassertropfen
nsation herbeizuführen,
eten Oberflächen in Be-
deutende Zertheilung der
s dem Saftfänger trete

Dampf wie gewöhnlich der condensirenden Einwirkung eines Wasserstrahles ausgesetzt.

Die für diese Verdampfapparate bisher zur Verwendung gelangenden Luftpumpen liefern nicht ganz den wünschenswerthen Erfolg, da das in denselben befindliche Wasser ein Hinderniss bildet, dem Kolben die nöthige Geschwindigkeit zu ertheilen. Um diesen Uebelstand zu heben, schlägt Rillieux vor, mittels gewöhnlicher Pumpe *L* (Fig. 139) das Wasser aus dem unteren Theil der Condensatoren *MN* abzuziehen, so dass die nassen Luftpumpen zu trockenen werden, deren Kolben man nunmehr die gewünschte Geschwindigkeit ertheilen kann, wobei man nur darauf zu achten hat, dass die Pumpen ein wenig nass gehalten werden, damit sie sich nicht überhitzen. Die Pumpen, welche das Wasser aus den Condensatoren absaugen, befördern dasselbe nach dem Kühlapparat. Der Kühlapparat soll das Wasser auf eine möglichst niedrige Temperatur bringen, damit der Effekt des Condensators so gross wie möglich ist. Man verwendet zu diesem Zweck im Allgemeinen Horden mit Reisigbündeln, die dazu bestimmt sind, das Wasser fein zu zertheilen. An Stelle der Reisigbündel werden nun zwischen den senkrechten Wänden des Kühlapparates eine Anzahl paralleler, senkrechter, dicht benachbarter Tücher angeordnet, welche bis auf ungefähr 1,50 Meter oberhalb des gewöhnlichen Wasserstandes in der Cisterne reichen. Der ganze Kühlapparat ist von getheerter Leinwand, Brettern, Ziegeln oder Mauerwerk umgeben und ein kräftiger Ventilator erzeugt in demselben einen von unten nach oben gerichteten Luftzug, während das Condensationswasser, welches durch die Pumpe *L* und Rohr *e* dem Apparat zugeführt wird, durch rostartig angeordnete Rohre, Rinnen oder in anderer Weise passend vertheilt wird und der Luft entgegen an den Tüchern herabfliesst. Diese grosse feuchte Oberfläche bewirkt, unterstützt von dem energischen Luftstrom, eine Abkühlung des Wassers um mehrere Grade unterhalb der Temperatur der Luft. Die Condensatoren saugen das Einspritzwasser direkt aus diesem Kühlapparat durch Rohr *S* an.

Zur Entfernung der Ammoniakdämpfe soll man in die Dampfleitung beim Austritt derselben aus dem ersten und zweiten Körper in den passend zu diesem Zweck abgeänderten Saftfänger oder in einen besonderen Behälter eine geringe Menge mit Schwefelsäure versetzten und auf eine grosse Oberfläche vertheilten warmen Wassers einführen. Das schwefelsaures Ammoniak enthaltende Wasser würde von Neuem mit Schwefelsäure zu versetzen sein und könnte bis zur gehörigen Concentrirung zum Binden des Ammoniaks verwendet werden. Der Saftfänger kann zu diesem Zweck in der durch Fig. 141 veranschaulichten Weise eingerichtet sein. Der von dem unteren Zwischenboden ausgehende Rohrstutzen *a* ist von einer Haube *b* aus Blei überdeckt, welche ihn fast ganz umgiebt und den vom Stutzen *a* und der Wandung des Saftfängers gebildeten Zwischenraum in zwei Theile *c d* zerlegt, welche den Dämpfen eine freie Cirkulation gestatten und deren Gesammtquerschnitt denjenigen des Rohrstutzens gleichkommt. Der untere Theil der Haube

st mit zahlreichen Löchern *e* versehen, welche nach aussen hin erhöhte Ränder zeigen und deren Gesammtdurchgangsfläche bedeutend grösser st, als der Querschnitt des mittleren Rohrstutzens *a* oder der ringförmigen Zwischenräume *c d*. Oberhalb der Haube *b* ist ein zweiter Zwischenboden *f* angeordnet, auf dem das Rohr *g* befestigt ist, welches die gewöhnliche Wirkung des entsprechenden, an Saftfängern angebrachten Rohres besitzt. Das Rohr *t* befördert die von den Dämpfen mitgerissenen Zuckersäfte zurück in den Verdampfapparat. In das Rohr *g* hinein ragt ein Einspritzrohr *h* aus Blei zur Einführung des mit Säure geschwängerten warmen Wassers. Alle Wände, welche mit der Säure in Berührung kommen können, sind aus Blei gefertigt oder verbleit, der Dampf tritt in den Apparat in der durch Pfeile angedeuteten Weise ein, kommt mit dem angesäuerten Wasser in Berührung, bestreicht die Oberfläche des Domes *b*, tritt durch die Oeffnungen *e* in das Innere desselben und entweicht durch Rohr *a* in die untere Abtheilung des Saftfängers, sich auf seinem Weg seines Gehaltes an Ammoniak entledigend. Das angesäuerte Wasser fliesst längs der Wände des Domes *b* herab, bildet an den erhöhten Rändern der Löcher *e* Tropfen, welche die Verbindung der Säure mit dem Ammoniak befördern. Das schwefelsaures Ammoniak enthaltende Wasser wird durch Rohr *k* fortgeführt.

Fig. 141.



M. Le Docte [1]) spricht sich sehr anerkennend über den Rillieux'schen Dreikörperverdampfapparat aus; — auch W. K. Jarkovsky [2]) empfiehlt das Rillieux'sche Abdampfverfahren. — Lexa [3]) und Armengaud [4]) besprechen die Verdienste von Rillieux um die Verdampfungsapparate. — G. Schmidt [5]) erörtert den ökonomischen Vortheil mehrfacher Verdampfungskörper in der Zuckerfabrikation, — desgl. F. Walkhoff [6]).

O. Pillhardt in Friedensau (*D. R. P. Nr. 14,573) beschreibt einen **selbstthätigen Sicherheitsapparat für Saftfänger.** — J. K. Jandik in Cerekvitz (*D. R. P. Nr. 15,288) construirte einen

1) Journ. de fabric. de sucre, Dec. 1880.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 5 p. 209.
3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 6 p. 12.
4) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 623.
5) Technische Blätter 1881 Heft 2.
6) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 176.

Apparat zum Einbringen von festem Zucker in den V dauungsapparat beim Verkochen von Zuckersäften.

Malonsäure in den Incrustationen der Verdan apparate. Die Niederschläge, welche sich in den Verdampfappar der Zuckerfabriken namentlich beim Verarbeiten unreifer oder zerse Rüben bilden, enthalten nach E. O. v. Lippmann[1]) ausser Aconit und Tricarballylsäure auch Malonsäure, welche bisher nur künstlich gestellt ist (vgl. Jahresb. 1880 S. 579).

Schleudern (Centrifugen). Nach G. Fontaine in Aa (*D. R. P. Nr. 14,252) können Siebe mit conischem oder tre förmigem Querschnitt (Fig. 142 u. 143) in Folge der durch diese struktion ermöglichten Stärke derselben ohne jegliche Vernietung i

Fig. 142.

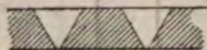
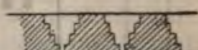


Fig. 143.



Trommel der Schleuder eingebracht werden, sie vermeiden auch di den jetzt in Verwendung stehenden Blechen so häufig nothwendi kostspieligen und betriebstörenden Reparaturen, trotzdem bei Anwen von Sieben nach seiner Construktion eine viel grössere Ladung Trommel ermöglicht wird. Die an dem einen Ende sehr schmalen Lö ermöglichen auch ein grösseres Ausbringen an Zucker, indem diese die kleineren Körner zurückhalten, und da die Löcher sich nach ausw erweitern, wird auch das Filtriren erleichtert und das Reinigen (Du stossen der Löcher) der Siebe beinahe unnöthig gemacht.

E. Langen in Köln (*D. R. P. Nr. 13,116) sucht die bisher einzelnen Füllungen eines Gemisches von festen Körpern und Flü keiten vorgenommene Operation des Abscheidens des festen Kör durch Centrifugalkraft dadurch bis zur vollständigen Füllung des förmigen, freien Raumes der Schleudertrommel mit dem festen Kö ununterbrochen wirkend zu machen, dass man während des Ganges Schleuder das zu scheidende Gemisch fortwährend einfliessen lässt die nicht der Gewinnung zu unterwerfenden Körper, seien es nur Flü keiten oder Gemische von Flüssigkeiten mit specifisch leichteren fe Körpern, so lange über den Rand der Schleuder treibt, bis der gesprochene Zweck erreicht ist. Die eingesetzten Formen erleich das Herausnehmen des gewonnenen festen Körpers und in vielen Fä seine spätere Behandlung. Um z. B. aus dem Stärkebreigemenge zerkleinerten Rohmaterials mit Wasser, welches ausser Wasser Kle Cellulose und Stärke enthält, diese Stärke in möglichst reinem Zust zu gewinnen, lässt man die Schleuder so lange überfliessen, bis das ü fliessende Wasser mit Stärke gemischt austritt. Gegenüber dem herigen Verfahren gewährt diese Methode den Vortheil, dass man

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1183.

ınvermischt mit anderen Substanzen zu gewinnen vermag. In ftrommel L (Fig. 144) werden die Formen F (Fig. 145) einge-ınn wird die Trommel durch den ringförmigen Deckel D mittels ımiringes R und der Schrauben S so verschlossen, dass zwischen und Trommeloberkante nichts entweichen kann. Concentrisch Axe der Centrifuge befindet sich das nach unten innen schwach

Fig. 144.

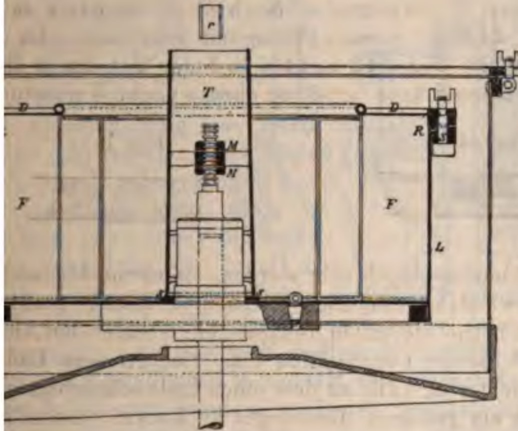
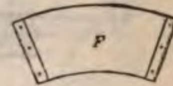


Fig. 145.



eiternde Rohr T, welches mittels der Muttern M genau einge-rden kann, um am Boden der Trommel einen feinen Schlitz s zu Durch diesen Schlitz s tritt das stärkehaltige Wasser aus dem ıhr r in die Lauftrommel ein. Die Zuflussmenge wird regulirt ı an dem Rohr r befindliches Ventil, und zwar ist diese Zufluss-o zu bemessen, dass bei normaler Geschwindigkeit der Schleuder Boden der Lauftrommel eintretende Stärkemilch Zeit findet, sich ım Einfluss der Centrifugalkraft in Wasser und Stärke vollständig iden, so dass alle Stärke in der Lauftrommel bleibt, während das continuirlich über den Deckel D klar abfliesst. Haben die sich ganz mit Stärke gefüllt, so wird die Schleuder stillgestellt, ıen werden herausgenommen, durch leere ersetzt, und es wird e Operation fortgesetzt. Durch das Einsetzen der Formen wird ke hier in ganzen Blöcken gewonnen, welche sich leicht aus der er herausnehmen lassen und sich zur späteren Verarbeitung be-eignen.

ı die mittels dieser Schleuder aus einer Flüssigkeit ausgeschie-ısten Stoffe in der Schleuder selbst zu trocknen oder zu decken, einem ferneren Vorschlage (*D. R. P. Nr. 13,361) in die dichte l der Schleuder (Fig. 146 S. 652) ein gelochter Mantel M eingesetzt, mit geeignetem Filtrirmaterial (Siebblech, Filz oder Gewebe)

überzogen ist, dessen Oeffnungen wohl Flüssigkeit, nicht a
zuscheidenden festen Stoffe durchlassen. Der durch diesen
Mantel in der Trommel gebildete Raum *B* steht durch den
eine dichtende, die Rotation des Laufkorbes nicht hindernde K
mit einem Druckrohr *d* in

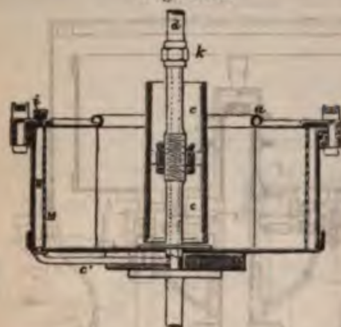


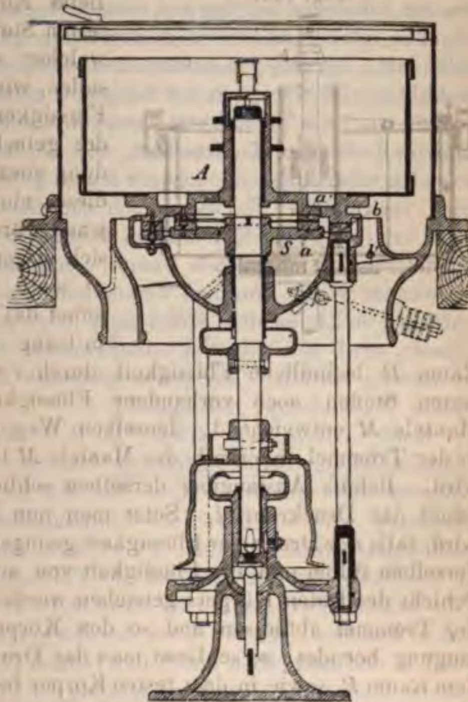
Fig. 146.

Beim Einlassen des Ge
festen Stoffe mit der Flüs
welcher sie ausgeschied
sollen, wird der Raum *B*
Flüssigkeit füllen und dan
des gelochten Mantels *M*
dung ebenso vor sich gehe
dieser eine nicht gelochte
wand wäre. Haben die
sich in genügender Menge
so stellt man die Schl
öffnet das Ventil *i* und set
in Gang. Es wird dann
Raum *B* befindliche Flüssigkeit durch *i* austreten und
festen Stoffen noch vorhandene Flüssigkeit, durch die
Mantels *M* entweichend, denselben Weg machen, wodur
in der Trommel innerhalb des Mantels *M* befindliche Masse
wird. Behufs Auslaugung derselben schliesst man das V
öffnet das Druckrohr *d*. Setzt man nun die Schleuder in
wird, falls der Druck der Flüssigkeit genügend ist, der Raum
derselben füllen und die Flüssigkeit von aussen nach inne
Schicht des festen Körpers getrieben werden und bei *a* übe
der Trommel abfliessen und so den Körper auslaugen.
laugung beendet, so schliesst man das Druckrohr *d* und en
dem Raum *R*, sowie in dem festen Körper befindliche Auslau
ebenso wie vorhin durch Oeffnen des Ventiles *i*.

Bei der durch Fig. 147 (S. 653) erläuterten Langen'sche
tion (*D. R. P. Nr. 13,605) ist eine auf der Axe befestigte S
ringförmiger Friktionsfläche *a* versehen, welcher eine andere
a^1 an der unteren Seite der auf der Axe nicht befestigten T
spricht. Von einem zweiten Paar Ringflächen *b* und b^1, ist
Lagergestell der Axe, die andere ebenfalls an der untere
Trommel angebracht. Im Ruhezustande der Trommel liegt
der Ringfläche *b* auf b^1 auf, und die Axe dreht sich in dem in d
angebrachten Halslager *A*. Hebt man die Axe mittels Sc
Hebel an, so dass die beiden Ringflächen *a* und a^1 sich berüh
Trommel von dem Bremsringe b^1 abgehoben wird, so nim
vermöge der durch ihr Gewicht verursachten Reibung allmä
schwindigkeit der Spindel an. Senkt man dagegen die Ax
sich die Trommel mit der Ringfläche *b* auf den Bremsring b^1
Ringflächen *a* und a^1 kommen ausser Berührung und die L

emst sich durch die ihrem Gewichte entsprechende Reibung. Wie er-htlich, wird hierbei durch die lose Verbindung der Trommel mit der xe, die Verbindung des Bremsringes mit dem Halslager und die starre erbindung des Hals-gers mit dem Fusslager reicht, dass die ruhen-n Friktionsflächen mit n ihnen behufs In- oder sserbetriebsetzung ge-ihrten in Bezug auf die xe in demselben Be-egungszustande sich be-nden, eine relative ewegung einer dieser lächen in Bezug auf die r correspondirende also sgeschlossen ist.

Fig. 147.



J. Brandt in Berlin D. R. P. Nr. 11,891) schreibt eine Vorrich-ng um Schleudern aus-rücken und gleichzeitig rch ihr eigenes Gewicht bremsen, wobei ausser-m der Inhalt derselben ch unten entleert wer-n kann. — Carion-elmotte[1]) construirte ne Schleuder zur Reini-ng der Zuckerkrystalle rch Temperaturerhöh-g der Masse und Decken mit Dampf; — Delori[2]) eine Schleuder, bei lcher Mantel und Trommel geschlossen sind; — G. A. Hagemann Kopenhagen (*D. R. P. Nr. 14,370) eine ununterbrochen wirkende, recht gelagerte Schleuder. — Um Rübenzucker von dem anhaftenden eln Geruch und Geschmack zu befreien, will G. A. Hagemann R. P. Nr. 13,687) denselben mit Rohrzuckermelasse decken. Da-rch soll der letzte Rest der Rübenmelasse entfernt und dem Rüben-ker der Geschmack des Rohrzuckers ertheilt werden.

Nach E. Capitaine in Berlin (*D. R. P. Nr. 14,577) ergiebt Anwendung der Dampfdecke in der Zuckerfabrikation bezieh. das sdecken der Zuckermasse in der Schleuder mittels Dampf einen Ver-t von krystallisirtem Zucker, welcher durch kein der bis jetzt be-

1) Sucrer. indig. 18 Nr. *2.
2) Sucrer. indig. 18 Nr. *7.

kannten Verfahren vermieden wird. Der Dampf, wenn er übe wirken soll, löst einen Theil Zucker auf, der in Syrup übergeht. selbe findet auch da statt, wo Deckkläre oder Syrup, mittels zerstäubt, in die Centrifuge geleitet wird, weil die zu zerstäubende ebenfalls eine Verdünnung erfährt. Um dieses zu vermeiden wird, dem die Schleuder mit der auf weissen Zucker zu verarbeitenden Z füllmasse oder gemaischten Zuckermasse geladen ist, der Syrup schleudert. Ist dies geschehen, so wird ein feiner Nebel von unverdi Deckkläre oder Syrup, in die Schleuder geleitet, der auf folgende bereitet ist. Ein Strahl von Deckkläre oder Syrup wird mittels primirter Luft oder Kohlensäure, wie sie bei der Zuckerfabrikati gewendet wird, über eine scharfe Kante geblasen und so in den fe Nebel verwandelt. Es kann auch zur Herstellung dieses Nebels ein Körting'scher Zerstäuber benutzt werden, nur mit dem schiede, dass keine mittels Dampf comprimirte Luft oder Kohle angewendet wird. Von dem Zerstäubungsapparate führt ein Rohr Schleuder und leitet den Nebel nach jeder gewünschten Stelle, od Apparat wird über der Schleudertrommel direkt angebracht, wo die Leitung entfällt. Der weiss gedeckte Zucker wird dann mit hitztem Wasserdampf getrocknet.

Nach C. Bögel in Brieg (*D. R. P. Nr. 12,945) wird der Z in der Schleuder dadurch gedeckt, dass man denselben beim Schle genügend heiss macht, so dass der den Krystallen anhängende dünnflüssig wird und durch die Centrifugalkraft von den Krystalle geschleudert werden kann. Führt man durch das Rohr *D* (Fig. zur Erhitzung des Zuckers oder der Füllmasse Dampf oder Dampf in die Schleuder ein, so dürfen diese nicht in direkte Berührung mi Zucker kommen. Es ist daher der Zucker nach innen durch die Wand *B* und nach oben durch den Deckel *E* abgeschlossen. Der D erwärmt beides und strömt in Richtung des Pfeiles ab, ohne dabei w lich durch die durchlochte Wand *A* zu dringen, da er durch die C fugalkraft von der Trommel weggetrieben wird. Man kann auc Zucker in Füllmasseformen mit dichtem Boden in gewöhnliche Schle mit dem Boden nach innen einsetzen, so dass die Böden der Forme Blechcylinder *B* vertreten.

Die Vorrichtung zur Entwässerung des Dampfne bei Schleudern mit sogenannter Dampfdecke von Selwig und La in Braunschweig (*D. R. P. Nr. 14,216) besteht aus der übe Trommel angebrachten Entwässerungshaube *A* (Fig. 149), und d die Trommel eingesetzten Entwässerungsmantel *B*. Beide Theile hä bei der dargestellten Vorrichtung zusammen und werden nach de schickung der zum Schleudern festgewordener Füllmassestücke trockenen Zuckers dienenden Trommel von oben eingesetzt. Di Blech gefertigte Haube *A* überdeckt den oberen Theil des sogena Trommelconus *C*. Sie hat die Form eines Doppelkegels oder auch Halbkugel, wie Fig. 150 darstellt, und ist von oben mit einer klein

unden Eintrittsöffnung, unten mit einer grösseren runden Austritts-ffnung für den Dampfnebel versehen, von denen die letztere einen nach ben bezieh. innen zu aufgebogenen Rand *b* hat, der während des Still-andes der Trommel das Abtropfen des sich etwa in der Haube an-ammelnden Wassers verhindert. Der durch das central angeordnete ohr *a* eintretende Dampfnebel geräth in der Haube mit derselben in rehung und wird durch den darin angebrachten Blechteller *c* gezwungen, n durch die unteren Pfeile angedeuteten S-förmigen Weg in der Rich-ng nach unten zurückzulegen. Hierbei findet die Abscheidung des in m enthaltenen, mechanisch mitgerissenen Wassers an den Innenwänden r Haube statt; dasselbe sammelt sich an den von der Achse am eitesten entfernten Punkten, d. h. am Rande *f* an, und wird dort durch

Fig. 148.



Fig. 149.

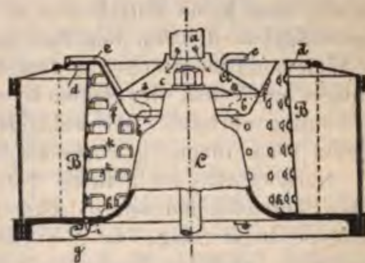


Fig. 151.



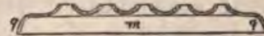
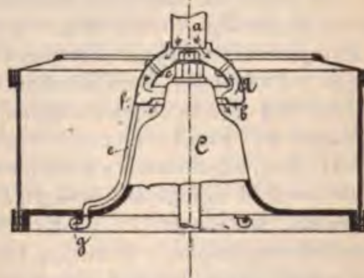


Fig. 152.

Fig. 150.



ie von da ausgehenden 2 bis 4 Röhrchen *e* über den Rand der Trommel inweg continuirlich abgeleitet. Diese Röhrchen sind an ihrem Ende ach innen zu umgebogen, damit sich in denselben ein sogenannter Vassersack bildet, der nur Wasser, nicht aber Dampfnebel aus ihnen ustreten lässt. Die Wasserableitung kann auch nach unten durch den rommelboden hindurch erfolgen, wie z. B. Fig. 150 zeigt. Mit dem

nach oben geführten, verbreiterten Rand *d*, der zur Verhütung v
schiebungen mit Vorsprüngen versehen ist, legt sich die Haube a
Trommelrand auf und schliesst dadurch das Innere der Tromm
aussen zu ab. An dem Rand *d* ist ferner der Entwässerungsma
befestigt. Derselbe ist, wie die Haube, aus Blech angefertig
schwach konische, nach unten zu sich erweiternde Form und is
mit einem nach innen vortretenden Rand *h* versehen, der sich m
dicht auf den Trommelboden auflegt. Wo sich dieser Rand
Mantel anschliesst, sind zwei bis vier kurze, zur Wasserableitung di
Röhrchen *i* angebracht, welche in die oben etwas weiteren, im Tr
boden angebrachten Rohre *g*, deren Enden ebenfalls behufs I
eines Wassersackes umgebogen sind, hineinreicht. Für den Dur
des Dampfnebels nach aussen besitzt nun der Mantel eine
grösserer Oeffnungen, welche eine solche Form und Lage habe
die schwereren, im Dampfnebel enthaltenen Wassertröpfchen ni
hindurchgehen können, demnach im Mantel zurückbleiben, aus
als Wasser durch die oben erwähnten Röhrchen *i* abgeführt werd
genügender Weise wird dieser Zweck schon erreicht, wenn man
nicht zu grosse Löcher (18 bis 16 Millim. Durchmesser) anwendet
Ränder nach innen zu etwas aufgebogen sind, so dass das seine
an der Innenseite des Mantels nach unten zunehmende Wasser
selben herumfliessen kann. Diese Einrichtung des Mantels ze
rechte Seite der Fig. 149. Vortheilhafter ist jedoch die Anw
länglicher, entweder horizontal (Fig. 149 links) oder vertical
auch schräg angeordneter Löcher, von denen jedes einzelne m
Kappe *k* verdeckt ist, die nach unten bez. der der Bewegungsri
der Trommel entgegengesetzten Seite zu offen ist, demnach d
Durchgang im Dampfnebel enthaltener Wassertröpfchen völlig
lich macht.

Die aus der Entwässerungshaube und dem Entwässerungs
zusammengesetzte Vorrichtung, welche eine vollständige Entfern
im Dampfnebel enthaltenen Wassers bewirkt und vor anderen, de
Zweck verfolgenden Vorrichtungen den Vorzug besitzt, dass si
Umänderung der Schleudertrommel an fast allen Schleudern lei
zubringen und zum Fortnehmen eingerichtet ist, kann natürlich in
Fällen nicht angewendet werden, wenn die Trommel entweder i
stande oder im Gange mit breiiger Füllmasse, aus welcher weisse
hergestellt werden soll, beschickt wird. In diesem Fall wird
Entwässerungshaube, wie in Fig. 150 dargestellt, angewendet, u
eine solche ohne den das Innere der Trommel abschliessenden I
Die Wasserableitungsrohre *e* werden nach unten durch den Tr
boden hindurchgeführt und die ganze Vorrichtung fest mit dem Tr
conus *C* verbunden. Sind Füllmassestücke in der Schleuder v
decken, die mit der nach innen zu offenen Form in die Trom
gesetzt werden, so kann man den Entwässerungsmantel in eine
abgeänderten Weise anwenden. Man zerlegt denselben näm

einzelne, nicht zusammenhängende Theile, indem man die mit Füllmasse gefüllten Formen, welche neben einander gestellt werden, innen mit Deckeln versieht, welche die oben näher beschriebenen Oeffnungen für den Durchgang des Dampfnebels besitzen. Die Ränder q dieser Deckel (Fig. 152) greifen von allen Seiten über die Formen hinweg und dienen zur Wasserableitung, so dass in diesem Fall besondere Wasserableitungsröhrchen entbehrlich sind. Die vollständigste Entwässerung des Dampfnebels erreicht man bei Anwendung dieser Deckel, wenn man dieselben nach innen zu mit einer etwa 15 Millim. davon abstehenden, ebenfalls Durchgangsöffnungen besitzenden Deckplatte versieht. Diese Einrichtung entspricht der Anwendung des Doppelmantels.

Raffination. E. O. v. Lippmann[1]) berichtet über einen Raffinationsversuch mit mehr als 80,000 Mtr.-Ctr. (8000 Tonnen) Rohzucker, sämmtlich normale erste Produkte aus 44 verschiedenen Zuckerfabriken. Die Rohzucker wurden ohne vorheriges Schleudern direkt eingeworfen und die stark filtrirten Kläre auf Raffinaden verkocht, deren Syrupe dann Melis, Pilé, sowie den nöthigen Deckzucker lieferten. Sowohl der Einwurf als der erzeugte weisse Zucker wurden täglich gewogen, und bestand Letzterer durchweg aus Primawaare, welche sich wegen ihrer prachtvollen Weisse und der sehr feinen Körnung besonderer Beliebtheit und eines namhaften Aufgeldes erfreute. Die von dem vorhergehenden Betriebsjahre herrührenden Nachprodukte wurden in diesem Jahre nicht wieder eingeworfen, sondern anderweitig verwendet; es kam also ganz ausschliesslich der gekaufte Rohzucker zur Klärung, und wurde dieser, da besondere Umstände es nothwendig machten, vollständig aufgearbeitet, indem man die entfallenden Nachprodukte immer wieder der Schmelze zuführte. In das folgende Betriebsjahr wurden nur einige Gruben, in welche die letzten Nachprodukte eingekocht waren, mit hinübergenommen; dieselben wurden dann für sich geschleudert, der erzielte Rohzucker nochmals auf Brode und Pilé verarbeitet, und diese (234,59 Ctr.) der Ausbeute an weisser Waare zugerechnet, während man den restlichen hierbei entfallenden Syrup der Melasse zuwies. Es wurde daher auf diese Weise eine vollständige Trennung des eingeworfenen Rohzuckers in marktfähige weisse Waare und ausgearbeitete Melasse bewerkstelligt. Alle Fabrikationsprodukte waren einer täglich zweimaligen, genauen Analyse unterworfen, und zeigten, begünstigt durch die äusserst gleichmässige Qualität des Einwurfs, in sämmtlichen Stadien eine fast constante Zusammensetzung; ebenso waren auch die Ausbeuten aus den verschiedenen Füllmassen und Syrupen, sowie die Verluste während der ganzen Betriebszeit gleichbleibend, und entfernten sich stets nur sehr wenig von den Mittelzahlen. Zum Einwurf gelangten 80,191,53 Ctr. Rohzucker, die im Durchschnitt 95,0 Zucker, 2,19 Wasser, 1,26 kohlensaure Asche und 1,45 Organisches enthielten. Der ganze Einwurf bestand aus:

1) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 398.

76254,79 Ctr.	Zucker
1759,00 „	Wasser
1009,07 „	kohlensaurer Asche
1168,67 „	organischem Nichtzucker
80191,53 metr. Ctr.	

Die kohlensaure Asche sämmtlicher (185) Rohzuckermuster w aufbewahrt, und schliesslich, nach gründlicher Mischung, einer qua tiven Analyse unterworfen. Dieselbe ergab:

Kali	50,87
Natron	9,13
Kalk	1,90
Magnesia	0,23
Eisenoxyd und Thonerde	0,12
Kupfer	Spur
Mangan	deutl. Spur
Kohlensäure	26,67
Chlor	7,92
Schwefelsäure	2,04
Phosphorsäure	0,31
Kieselsäure	0,10
	99,29

Es bestand also auch in diesem Falle die Hälfte der Rohasch Kali, wie dies zahlreiche andere unter ähnlichen Umständen ausgef Analysen ebenfalls ergeben haben. Um das Verhältniss dieser ko sauren Asche zu der aus ihr gewinnbaren schwefelsauren Asche z forschen, wurden 10 Grm. Asche mit Schwefelsäure in der Platinn calcinirt; es entsanden hierbei 11,2008 Grm. schwefelsaure A Zieht man von dieser Zahl ein Zehntel ab, wie dies dem Handel brauch entspricht, so erhält man 10,0807 Grm. statt 10 Grm., wo die Richtigkeit des von Scheibler angegebenen Factors 10,! diesen Fall zu Tage tritt. Nach vollständiger Aufarbeitung aller zucker in der oben angegebenen Weise stellte sich die Ausbeute fo dermaassen, wobei, wie selbstverständlich, das Verpackungsmaterial mitgerechnet ist:

	Anzahl Brode	Gewicht in metr. Centnern	Durchschnittsge in Kilogramm
Grosse Raffinaden	473,195	41,517,99	8,7
Kleine „	41,050	2,024,82	4,9
Grosse Melis	84,040	7,311,53	8,7
Kleine „	2,623	127,25	4,8
Kleinbrode I	70,686	4,021,84	5,7
„ II	29,503	1,056,28	3,6
Raffinad-Pilé		14,504,00	
Geschnittene Würfel		508,87	
Gemahlene Raffinade		236,90	
Raffinad-Ausschuss	3,859	331,88	
Würfel-Abfall		93,00	
Weisse trockene Decklompen		59,77	
		71,028,03	

Es wurden also im Ganzen 71,028,03 Ctr., oder 88,57 Proc Einwurfs erhalten, und betrug die Polarisation fast sämmtlicher Prod

) Proc., was bei der ganz ungewöhnlich grossen Menge Deckkläre, behufs Erzielung besonders schöner Waare stets zur Anwendung kam, it Wunder nehmen kann; 10 Grm. Raffinade lieferten im Durch-itt vieler Versuche nur 0,0012 Grm. Asche. Als zweites Endprodukt Fabrikation entfielen 6696 Ctr. Melasse, oder 8,35 Proc. des Ein-fs, von der Zusammensetzung: Trockensubstanz 77,10, Zucker 49,80, ser, 22,90, Asche 14,218, Organisches 13,082, Quotient 64,6; he Melasse liefert, nach den Erfahrungen der betreffenden Fabrik, weiterer Verarbeitung keinen Zucker mehr. Die gesammte Melasse ielt:

3334,61 Ctr.	Zucker
1533,36 „	Wasser
952,06 „	kohlensaure Asche
875,96 „	Organisches
6696,00 metr. Ctr.	

Vergleicht man den Aschengehalt des Einwurfs, 1,009,07 Ctr., mit der Melasse, 952,06 Ctr., so sieht man, dass bis auf die geringe erenz von 57,01 Ctr., die ganze Aschenmenge des Rohzuckers in den ip übergegangen ist. Es ist dies eine neue Bestätigung des Satzes, durch die Filtration, und sei sie auch noch so stark, niemals Asche den Säften entfernt werden kann, sondern dass die Klären nur in a aschenarmen und einen aschenreichen Theil zerlegt werden; es er-t sich also um desto nothwendiger, die Filter-Absüsswässer getrennt erarbeiten, ein Punkt, gegen den noch heute in manchen Raffinerien ndigt wird. Die Analyse der Melassenasche ergab:

Kali	52,92
Natron	7,93
Kalk	3,02
Magnesia	0,10
Eisenoxyd und Thonerde	0,12
Kohlensäure	27,96
Chlor	6,91
Schwefelsäure	1,68
Kieselsäure	Spur
Phosphorsäure	0,45
	101,09

In folgender Tabelle sind die Mengen der einzelnen Aschenbestand-e im Rohzucker und in der Melasse, sowie deren Differenzen, centner-e zusammengestellt:

Kali	512,78	503,80	— 8,98
Natron	91,49	75,49	— 16,00
Kalk	19,18	28,75	+ 9,57
Magnesia	2,32	0,95	— 1,37
Eisenoxyd u. Thonerde	1,21	1,14	— 0,07
Kohlensäure	269,10	266,18	— 2,92
Chlor	79,91	65,78	— 14,13
Schwefelsäure	20,58	15,99	— 4,59
Kieselsäure	1,01	Spur	— 1,01
Phosphorsäure	3,13	4,28	+ 1,15

76254,79	Ctr.	Zuck
1759,00	„	Wass
1009,07	„	kohl
1168,67	„	orga
80191,53	metr. Ct	

Die kohlensaure Asche samm
aufbewahrt, und schliesslich, nach
tiven Analyse unterworfen. Die

Kali . .
Natron .
Kalk . .
Magnesia
Eisenoxy
Kupfer
Mangan
Kohlen
Chlor
Schw
Phos
Kie

Es bestand al
Kali, wie dies zahl
Analysen ebenfall
sauren Asche zu
forschen, wurden
calcinirt; es en
Zieht man vo
brauch entspr
die Richtigk
diesen Fall
zucker in d
dermaassen
mitgerech

Grosse
Kleine
Grosse
Kleine
Kleinl

Raffi
Ges
Gen
Ra
W
W

sich, dass auf 1 Th.
Asche 3,5 Th. Zucker
urchaus nicht, dass das
5 sei, d. h. dass 1 Th.
re. Was den organischen
168,67 Ctr. des Einwurfs,
292,70 Ctr., also ein Viertel
en entfernt worden.
Einwurfs (76,254,70 Ctr.) die
sowie den Zucker der Melasse
von 1892,15 Ctr. den Fabr-
Verlust in der Knochenkohle:

. mit 0,13 Zucker: } = 505,8 Ctr.
. mit 0,39 Zucker: }

beim Entleeren von sechs ver
: die Absüsswässer liefen in einen
Sammelkasten, und wurde
anal abliess, ein Durchschnittsmuster
Verlust von 505,8 Ctr. beträgt, wie
mmtverlustes; die restlichen 73,3 Proc.
: sie sind offenbar auf mechanische
Schleudern, im Schlamm der Filterpressen,
sche, im Condensations-Wasser u. s. w.
mmte Betrieb der Raffinerie wird durch
:

. mit 76,254,79 Ctr. reinem Zucker, ergaben:
71.028,03 Ctr. reinem Zucker, enthaltend
des Einwurfs,
. mit 3334,61 Ctr. reinem Zucker, enthaltend
des Einwurfs,
Ctr. reinem Zucker, enthaltend 2,49 Proc.
Einwurfs.

haltenen weissen Waare durch Abwiegen fest
Dieselbe mit jenen Ausbeuten zu vergleichen,
schiedenen zur Berechnung der Raffinerie
Formeln erwarten liessen; es war dies um so
genauen Analysen aller Rohzucker, auch deren
nach dem sogenannten französischen System, als
schen Auswaschverfahren bestimmt, vorlagen
Formeln zum Vergleich herangezogen, in denen
mit S die Asche, mit O der organische Nicht
Gesammtnichtzucker, und mit R die Scheibler'sche
Einwurfes bezeichnet ist:

1) P—5 S. Es ist dies die alte französische Formel, welche aus den mehrjährigen Arbeitsergebnissen einer Pariser Raffinerie abgeleitet wurde, indem man, unter Einbeziehung des Fabrikationsverlustes, den wahren Aschencoëfficienten so lange erhöhte, bis man zur Formel P—5 S gelangte, welche der erzielten Ausbeute an weisser Waare entsprach. Doch ist diese, auch in Frankreich selbst, durchaus nicht allgemein angenommen, vielmehr benutzen auch dort viele Raffinerien die Formel

2) P—5 S—V, worin V den Fabrikationsverlust bedeutet. Dieselbe stützt sich auf die Arbeiten Péligot's, in den Comptes rendus 22 p. 1138 und 23 p. 258, in welchen derselbe, aus Untersuchungen über das Zusammenkrystallisiren von Zucker mit verschiedenen Salzen, den Schluss zieht, dass die Salze meist 4 bis 6, im Mittel also 5 Theile Zucker am Krystallisiren hindern. Es bedeutet dann 5 S nur jene Zuckermenge, welche von den Salzen in die Melasse übergeführt wird, und muss daher der Verlust noch mit berücksichtigt werden. Indem man diesen Verlust als constant annahm, und V = 2,5 setzte, entstand die Formel

3) P—5 S—2,5, welche gelegentlich der Charlottenburger Versuche von mehreren deutschen Raffineuren empfohlen wurde.

4) P—4 S—1,5; es ist dies die gegenwärtig in Frankreich gesetzlich eingeführte Formel.

5) P—4 O—V; diese Formel wurde von Scheibler 1871 erwähnt.

6) P—2 N—V; Urheber dieser Formel sind Schulz und Jünemann.

7) R—V; dieser Ausdruck stellt die Ausbeute als die, um den Verlust verminderte Scheibler'sche Ausbringung dar.

8) 0,97 P—4 S—V; die Resultate dieser Formel sollen sich denen der vorangehenden sehr nähern.

9) P—1,82 N—V; man bestimmt hierbei die zu erwartende Ausbeute aus der Zusammensetzung der eigenen Melasse, welche in unserem Falle auf 1 Theil Nichtzucker 1,82 Theile Zucker enthielt. Diese Rechnungsweise wurde besonders von Stammer befürwortet.

Folgende Tabelle zeigt das Verhältniss der wirklich erzielten Ausbeute an weisser Waare zu derjenigen, welche die soeben angeführten Methoden in Aussicht stellen:

	Centner	Differenz in Centnern	Differenz in Proc. des Erhaltenen	In Proc. des Einwurfs	Differenz vom wirklich Erhaltenen
Wirklich erhalten:	71,028,03	—	—	88,57	—
1) P—5 S	71,209,44	+ 181,41	+ 0,25	88,79	+ 0,22
2) P—5 S—V	69,317,29	—1710,74	— 2,41	86,44	— 2,13
3) P—5 S—2,5	69,204,64	—1823,39	— 2,57	86,29	— 2,28
4) P—4 S—1,5	71,015,63	— 12,40	— 0,02	88,56	— 0,01
5) P—4 O—V	69,687,96	—1340,07	— 1,88	86,90	— 1,67
6) P—2 N—V	70,007,16	—1020,87	— 1,43	87,30	— 1,27
7) R—V	71,946,29	+ 918,26	+ 1,29	89,72	+ 1,15
8) 0,97P—4 S—V	68,038,72	—2989,31	— 4,21	84,84	— 3,73
9) P—1,82 N—V	70,399,16	— 628,87	— 0,88	87,79	— 0,78

Vergleicht man diese Zahlen untereinander, so fällt vor Allem das Resultat der Formel 4) auf, das sich von der Wahrheit nur um 0,02 Proc. entfernt, für die Praxis also vollkommen mit ihr zusammenfällt; trotzdem würde sich aber Derjenige sehr täuschen, der aus diesem Umstande folgern wollte, die Formel 4) sei für Berechnung der Raffinerieausbeute

ergiebt dann auch die Formel P—4S—1,5 Resultate, die sich Wirklichkeit sehr weit entfernen. Man sieht also, wie bedenkli aus einem einzelnen Falle, ohne genaue Kenntniss der Nebenu allgemeine Schlüsse zu ziehen; denn bei nur oberflächlich gleichung der berechneten Ausbeute, 71,015,63 Ctr., und der e 71,028,03 Ctr., würde wohl Niemand anstehen zu erklären, Formel, welche der Berechnung zu Grunde gelegt ist, vortreff müsse. Ebenso ist auch die grosse Uebereinstimmung der Fo nicht in der Natur der Sache begründet, denn diese Formel setz dass 5S immer die Summe des in die Melasse übergegangenen, beim Betriebe verlorenen Zuckers ist; nennen wir ersteren Zm, s stets die Gleichung gelten: 5S = Zm + V, und, damit dieselbe Fälle richtig bleibe, müssten Zm und V stetige Funktionen von dies ist aber nicht der Fall. Der Betriebsverlust ist keine F der Aschenmenge, sondern hängt vor Allem von der Einricht der Arbeitsweise der Raffinerie ab; welche Menge des Zucker Melasse übergeht, das wird allerdings zweifellos ausser von den ge Faktoren auch von der Menge der Asche beeinflusst werden; es vollkommen unbekannt, wie weit sich dieser Einfluss erstreckt, welcher Weise er von der Zusammensetzung der Asche abhäng auch von der Qualität der organischen Verbindungen, in denen grösstentheils enthalten ist. Die Formel P—5S kann daher kei spruch auf allgemeine Zulässigkeit erheben; sie kann, ihrer Ent gemäss, nur für die eine Raffinerie gelten, deren Betrieb sie a wurde, und wird sich jede andere Raffinerie, auf rein empirische einen anderen Coëfficienten für ihre Asche suchen müssen, wenn den Betriebsverlust mit umfassen soll. — Dass das Resultat vo dem bei 4) gewonnenen fast übereinstimmt, wird nur dadurch gebracht, dass zufälliger Weise ungefähr 5S = 4S + 1,5 is

hierbei bemerkt, dass die Scheibler'sche Ausbringung unter nutzung von Essigsäure, und mit genauer Einhaltung aller gebotenen rsichtsmaassregeln, bestimmt wurde. Es unterliegt gar keinem Zweifel, s das Verfahren regelmässige und übereinstimmende Resultate liefert, nigstens war dies bei den zur Verarbeitung gekommenen Rohzuckern ts der Fall; bei Nachprodukten ergeben sich allerdings zuweilen so he Zahlen, dass man sich von vornherein sagen muss, dieselben seien Betriebe unerreichbar. Da das Scheibler'sche Verfahren allein e wissenschaftliche Grundlage besitzt, so kann es nicht Wunder nen, dass seine Resultate der Wirklichkeit sehr nahe kommen; dass sie nicht erreichen, dürfte vor allem von der unüberwindlichen hwierigkeit abhängen, im Grossbetrieb aus bedeutenden Mengen Roh- terial wirklich richtige Durchschnittsproben zu entnehmen. Bei noch rgfältigerer Probenahme wird wohl sicherlich der hohe Werth des erfahrens, welches heute jedenfalls dem Fabrikanten den sichersten aassstab zur Beurtheilung von Qualität und Auslieferung seiner Roh- odukte giebt, noch mehr hervortreten; ob dies bei Verarbeitung eines össeren Verhältnisses von Nachprodukten oder überhaupt von ge- ngeren Zuckern auch der Fall sein wird, dies zu beurtheilen giebt der er besprochene Versuch keinen Anhalt. Die Formel 8) liefert Resultate, ie von denen der vorigen ganz und gar abweichen, und um über 4 Proc. nter der Wahrheit zurückbleiben; aus der von einem Mitgliede der Charlottenburger Commission in einzelnen Fällen beobachteten Ueber- einstimmung lässt sich also ein allgemein gültiger Schluss nicht ableiten. n der Formel 9) ist die Ausbeute aus dem Verhältniss des Zuckers zum ichtzucker in der eigenen Melasse bestimmt. Diese Rechnungsweise t sehr bequem, da sie keine besondere chemische Controle voraussetzt, ondern sich auf die ohnedies nothwendigen Analysen der Melasse stützt; liegt ihr aber auch ein sehr richtiger Gedanke zu Grunde und dem ntsprechend nähert sich ihr Resultat der Wahrheit in hohem Grade, ämlich bis auf 0,88 Proc. Diese Annäherung könnte ohne Zweifel noch rösser sein, wenn nicht die oben erwähnte Schwierigkeit der Probe- ahme sich bei Melasse ganz besonders fühlbar machte. Aus dem Dar- elegten dürfte es sich ergeben, dass eine für alle Fälle gültige Formel r Berechnung der Raffinerieausbeute nicht existirt und nicht existiren ann. In der Praxis wird man wohl am besten thun, wenn man sich leichzeitig an die Formeln 7) und 9) hält. Die um den erfahrungs- ässigen Betriebsverlust verminderte Scheibler'sche Ausbringung ebt, mit dem oben angedeuteten Vorbehalt betreffs Zucker von ge- ngerer Beschaffenheit, dem Raffineur an, welche Ausbeute er höchstens reichen kann; die aus dem Nichtzuckerverhältniss seiner eigenen elasse ermittelte Zahl zeigt ihm, welche Ausbeute er mindestens er- m muss. Zwischen diesen beiden sehr engen Grenzen wird die Ausbeute liegen; der Grad, in dem sie sich einer derselben mehr er weniger nähert, wird ein zuverlässiger Maassstab zur Beurtheilung n Betrieb und Arbeitsweise sein.

Nach A. Gamper[1]) wird in der Zuckerraffinerie Gokol Moskau folgendes, von ihm angegebenes Raffinirverfahren mi Erfolg angewendet. Der rohe Zucker wird in Wasser gelöst Dichtigkeit von 30° (übersteigt es letztere Dichtigkeit um einig so vollzieht sich die Klärung nicht genau genug), in Pfannen mi strahlrührapparaten, bis 75° erhitzt und saure phosphorsaure T hinzugefügt, je nach der Reinheit des Zuckers, mehr oder wenige dem sich die Thonerde gleichmässig in der Pfanne vertheilt hat, man mit Kalkmilch bis zur neutralen oder schwach sauren I unter gleichzeitigem Einleiten von Luft und Dampf. Eine F Becherglase muss nach einigen Minuten langem Stehen blank sein, mit einem in der ganzen Flüssigkeit gleichmässig vertheil minösen, sich zusammenziehenden Niederschlag. Die in der Pfa ansammelnde Schlammdecke wird so viel als möglich abgeschöp wird filtrirt. Dieses Verfahren scheidet einen grossen Theil d stoffes aus, neutralisirt alle Basen, verwandelt die organischen phosphorsaure Salze, die bekanntlich keine Melassenbilder macht den Zucker krystallisationsfähiger. Der Betrieb der F ein ununterbrochener; das Ausfüllen der Füllmasse geschieht Temperatur von 85 bis 88° in grossen Basterformen, die am Morgen aufgehoben, in 58 Stunden ausgedeckt und abgelau dann umgestülpt, nach Verlauf von 10 Stunden auf einer hori mit Messer versehenen Trommel zerschabt, und unter einer hydr Presse in Ziegelform gepresst werden. Die Zuckerstücke troc nachdem sie fester oder loser gepresst sind in spätestens aus, werden dann gesägt und in Stücke gehackt. Wo Filt zur Verfügung stehen, soll man statt mit Kalkmilch mit T kalk neutralisiren, welcher dadurch hergestellt wird, dass ausgewaschene frische Thonerde in Salzsäure löst, mit K fällt und auswäscht. Nachstehende Tabelle giebt eine Ueber mit diesem Verfahren erzielten Betriebsresultate der e Raffinerie.

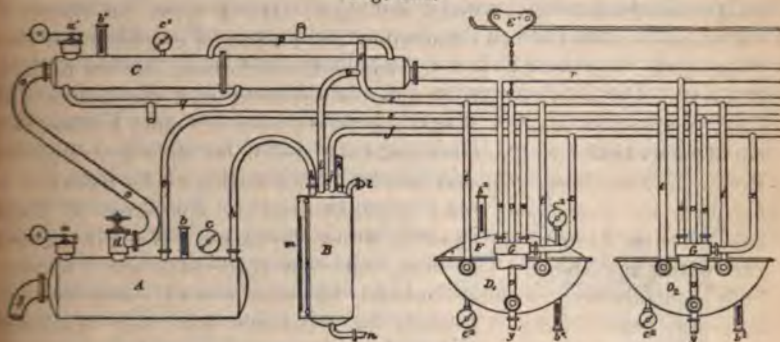
Bestand der Fabrik am 1. Januar 1880.	Pude	Pfund	Pud
723 Brode Melis	867	—	
Hackabfall	525	—	
Puder	795	—	
Raffinadsyrup, als Zucker berechnet	200	—	
3082 Brode Raffinade	4086	—	
Raffinade, gehackte	3244	—	
Puder Nr. 1	17	30	
Sandzucker vom 28. December 1879 bis zum 1. Januar 1880 verarbeitet	4184	38	13,9
Im Verlauf des Jahres Sandzucker verarbeitet			267,9
			281,9

1) Gef. briefl. Mittheil. vom 15. Sept. 1881.

Bestand der Fabrik am 1. Januar 1881.	Pude	Pfund	Pude	Pfund
Melis in Broden 1134	1329	—		
Puder	108	20		
Abfall	77	33		
Raffinade, gehackte	6543	10	8058	23
Aus der Fabrik gelassen im Jahre 1880.				
Raffinade, gehackte	260,060	06		
Raffinade, in Form von Ziegel	100	—		
Raffinade, in Form von Puder	2933	29	263,093	35
Baster	5499	05	5499	05
Melasse	3501	30	3501	30
			280,153	13

Bei dem **Deck- und Trockenapparat für Zucker** von der Maschinenbau-Aktiengesellschaft in Prag (*D. R. P. Nr. 11,837) ist der Behälter für kalte gepresste Luft *A* (Fig. 153), sowie der zum Anwärmen derselben dienende Vorwärmer *C* mit Sicherheitsventil *a*, Thermometer *b*

Fig. 153.

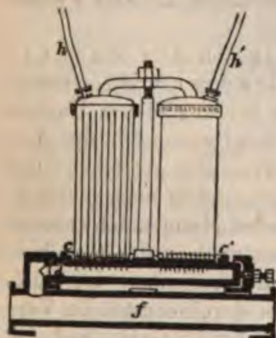


und Manometer *c* versehen. Nachdem nun der mit Lufthahn *l*, Standrohr *m* und Ablasshahn *n* versehene Behälter *B* durch *k* mit Klärsel gefüllt ist, werden in den ersten Körper D_1, mit Thermometer b^2, Manometer c^2 und Ventilständer *G* die Formen mit dem zu deckenden Zucker eingesetzt, worauf der Apparat mit dem Obertheil *F* verschlossen wird. Nun wird das Klärsel aus dem Behälter *B* durch Rohr *jx* auf die Formen im Körper D_1 geleitet, und hierauf aus dem Behälter *A* durch *ew* kalte, comprimirte Luft etwa 3 Stunden lang in den Obertheil einströmen gelassen. Etwa eine halbe Stunde nach Beginn der Lufteinströmung wird in ein im Körper D_1 befindliches Dampfrohr Retourdampf eingelassen, und etwa eine halbe Stunde vor Abstellung des Luftstromes wird die Dampfzuströmung eingestellt. Nach Beendigung des Deckprocesses wird mittels *E* der Obertheil *F* vom Körper D_1 abgenommen und auf den Apparat D_2 übertragen, der inzwischen mit Zuckerformen beschickt wurde. Hier beginnt dann der gleiche Deckprocess, wie er für den

Apparat D_1 beschrieben wurde. Im Körper D_1 wird hierauf der Tro process eingeleitet, indem man die durch Rohr g,o zugeführte im wärmer C angewärmte comprimirte Luft vom Rohr r aus in den K einströmen lässt und zugleich durch die Einleitung von Retour durch p, s, t in eine Heizschlange die Temperatur auf etwa 80° e Nach etwa zwölf Stunden ist der Trockenprocess beendet, und zwischen die übrigen Apparate den Deckprocess durchgemacht l so wird nun der Obertheil F vom letzten Apparat wieder auf D_1 tragen und das Verfahren beginnt von neuem. Vor Einleitung des Tro processes wird der Körper D um eine horizontale Axe um den W von 180° gedreht, so dass die Formen während des Trocknens m Spitze nach oben stehen, wobei der trocknende, warme Luftstron oben nach unten, also von der Spitze zur Basis der Brode geht. I Wenden ist für das Gelingen des Processes wesentlich.

Der Zuckerfüllmassen-Deck- und Trockenapp der Sudenburger Maschinenfabrik (D. R. P. Nr. 14,674) dient zur stellung von trockenen cylindrischen oder viereckigen oder pl förmigen Zuckerbroden, welche zur Anfertigung von Würfelz geeignet sind. Als Formen dienen oben und unten offene Blechge welche oben mit einem Falz zur Aufnahme eines Dichtungsringes sehen sind. Die Gefässe werden auf einen festen Tisch oder fahr Wagen gestellt, welcher mit Falze Dichtungsringe zum Zweck des un Abschlusses versehen ist. Nachdem die Formen eingelassene Füllmasse er ist, werden dieselben auf den Deckap gesetzt, welcher aus dem drehbaren Ti (Fig. 154) besteht, dessen zur Aufnahm Formen dienende Flächen durchlöchert Die Oeffnungen stehen durch den h Zapfen d mit der Hauptrohrleitung f in bindung. Auf dem Decktisch werde Formen durch Deckel geschlossen, w durch Röhren $h h^1$ mit dem Hauptroh bunden sind, durch welches gepresste durch die Füllmasse zur Entfernung Syrups gedrückt wird. Letzterer durch f nach dem Syrupsreservoir. Hierauf wird nach Entfernun Deckel, Deckkläre auf die Brode gegossen, die Deckel werden w aufgesetzt und die Kläre durch comprimirte Luft durch die Brod drückt. Nach dem Ausdecken werden die Deckel entfernt und von erwärmte Luft so lange durch das Brod gedrückt, bis dasselbe trock Der Tisch c lässt sich in eine geneigte Lage bringen, so dass die I ohne Verletzung aus den Formen gezogen werden können. — H. T und Selwig und Lange in Braunschweig (*D. R. P. Nr. 13,884 schreiben die Herstellung von Zuckerstreifen und Wür

Fig. 154.



zucker aus Zuckerplatten nur durch Knipsen, also ohne Anwendung der Säge.

E. Langen in Köln (*D. R. P. Nr. 12,890 und 14,672) construirte einen Apparat zum Trocknen von Zuckerplatten, — F. Scheibler in Burtscheid (*D. R. P. Nr. 15,283) eine Zuckerbrechmaschine, — Luther und Schwengers in Braunschweig (*D. R. P. Nr. 16,112) eine Sortirmaschine für zerkleinerten Zucker.

Sachsenröder und Gottfried in Leipzig (D. R. P. Nr. 11,964) wollen einen flüssigen Raffinadezucker herstellen, welcher eine vollkommen reine Süsse besitzt, wasserhell, nicht krystallisationsfähig und in Wein, Wasser, Sprit und anderen Flüssigkeiten, sowohl in kaltem wie in warmem Zustande, löslich ist, ohne irgend welche Trübung zu erzeugen. Zu diesem Zweck wird eine vollkommen wasserhelle Lösung von raffinirtem Zucker im Vacuum unter Zusatz von 0,2 bis 0,25 Proc. reiner krystallisirter Citronensäure oder reiner pulverisirter Weinsteinsäure auf 40° B. eingedickt, wobei die sich mit dem Zucker verbindende Säure demselben die Krystallisationsfähigkeit vollkommen benimmt. Um das Nachbräunen der nun gewonnenen Masse zu verhüten, erfolgt deren rasche Abkühlung mittels Kühlapparat und wird hierauf die in dem Zucker enthaltene Säure durch den Zusatz von 0,25 bis 0,2 Proc. doppeltkohlensaurem Natron neutralisirt, wodurch jeder Beigeschmack beseitigt und eine vollkommen reine Süsse erzielt wird, ohne dass hierdurch die Krystallisationsfähigkeit des auf diese Weise gewonnenen Zuckers wieder hervorgerufen wird.

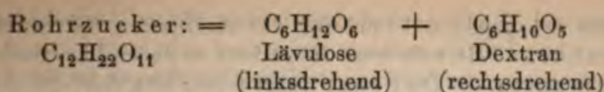
Bei der Anwendung des Ultramarins in der Zuckerfabrikation verlangt dieses nach O. Kohlrausch[1]) die grösste Aufmerksamkeit beim Verreiben, wenn man die Bildung blauer Punkte und Flecken verhüten will. Die Verwendung erfolgt zumeist in der Art, dass es in reinem Wasser vertheilt, durch ein Haarsieb getrieben und dem noch dünnen Saft im Vacuum zugesetzt wird, indem man es durch den Lufthahn einsaugen lässt. Die anzuwendenden Mengen schwanken je nach der Art des darzustellenden Zuckers, wie auch in den verschiedenen Fabriken naturgemäss entsprechend der Beschaffenheit der Füllmassen. Für 10 Ctr. Raffinade kann man als durchschnittliche Verwendung 6 bis 8 Grm., für 10 Ctr. Saftmelis 9 bis 15 Grm. und für 10 Ctr. Centrifugalpilé 25 bis 30 Grm. Ultramarin annehmen. Die hauptsächlichste Conkurrenz war demselben durch das Entstehen der billigeren blauen Anilinfarben erwachsen; ebenso wurden vielfach Versuche mit Indigocarmin ausgeführt, welche jedoch zu wenig guten Resultaten führten, da diese Farbe dem Zucker leicht einen grünlichen Ton verleiht. Das Anilinblau färbt zwar, richtig angewendet, den Zucker gut, allein diese Färbung hat keine Dauer; ein Zeitraum von nur wenigen Wochen genügt, um die durch Anilinblau hervorgebrachte complementäre Vereinigung

1) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. 642.

zu stören und eine Farbenänderung herbeizuführen, so dass eine derartige Färbung bei Zucker, welcher auf Lager geht, nicht zur Anwendung gelangen sollte. Der beständigste blaue Farbkörper für die Zwecke der Zuckerfabrikation ist mithin bisher unstreitig das Ultramarin; ebenso ist es als eine der Gesundheit nicht nachträgliche Farbe zu verzeichnen, ja das Deutsche Reichs-Gesundheitsamt hat die Anwendung desselben zum „Weissen" des Zuckers ausdrücklich gut geheissen, wobei dieses Amt wohl von dem Standpunkt ausging, dass Ultramarin niemals Arsenik enthalten könne. Statt nun, wie bisher, den Farbstoff nach dem Schlämmen getrocknet als Pulver in den Handel zu bringen, dürfte es sich empfehlen ihn als Paste von den Ultramarinfabriken zu beziehen und auch in diesem Zustande zu verwenden.

Melasse und deren Verarbeitung. Eine neue, stark melassebildende Gummiart, welche mit dem ebenfalls in der Melasse vorkommenden Dextran grosse Aehnlichkeit hat, wurde von E. O. v. Lippmann[1] aus der Rübenmelasse abgeschieden. Rein bildet das Gummi eine amorphe, schneeweisse Masse, deren Analyse zur Formel $C_6H_{10}O_5$ führt, und welche als Anhydrid der Lävulose als Lävulan bezeichnet wird. Es löst sich in heissem Wasser und gesteht beim Abkühlen der Lösung zu einer farblosen Gallerte; erhält man aber die heisse Lösung längere Zeit im Kochen, so bleibt das Lävulan auch in der Kälte gelöst. Das Lävulan dreht die Polarisationsebene sehr stark nach links, und zwar beträgt $\alpha D = -221^0$, so dass sein specifisches Drehungsvermögen 3mal stärker ist als das des Rohrzuckers. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 120⁰ liefert das Lävulan quantitativ Lävulose, welche mit der aus Invertzucker gewonnenen vollkommen identisch befunden wurde. Löst man gleiche Gewichtstheile Lävulose und Glykose in Wasser, so erhält man eine Flüssigkeit, deren Verhalten in Bezug auf Drehung, Reductionsvermögen, specifisches Gewicht u. s. w. ganz und gar das einer durch Invertiren von Rohrzucker dargestellten Invertzuckerlösung ist; diese Beobachtung entzieht den Angaben Maumené's über den Invertzucker, welche ohnedies bisher niemand hat bestätigen können, den letzten Boden, da hiernach von dem Vorkommen einer dritten inactiven Zuckerart (der Inactose) in zwei Modifikationen, von denen die eine reducirt, die andere nicht, wohl nicht mehr die Rede sein kann. — A. Bechamp[2]) untersuchte den bei der schleimigen Gährung des Rohrzuckers erhaltenen Gummi und schlug vor, denselben Viscose zu nennen. — C. Scheibler[3]) führt aus, dass Viscose identisch mit Dextran ist. Man kann den rechtsdrehenden Rohrzucker ansehen als hervorgegangen aus der Vereinigung eines linksdrehenden Moleküls Lävulose mit einem rechtsdrehenden Molekül Dextran. Die Rotation des Rohrzuckers ist hiernach als die Differenz zweier entgegengesetzter Rotationen anzusehen:

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1509.
2) Compt. rend. 93 p. 78.
3) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 7 p. 216.



Rohrzucker: = $C_6H_{12}O_6$ + $C_6H_{10}O_5$
$C_{12}H_{22}O_{11}$ Lävulose Dextran
(linksdrehend) (rechtsdrehend)

Bei der schleimigen Gährung bildet sich der Mannit nur aus der Lävulose durch Zutritt von H_2, nicht aber aus der rechtsdrehenden Dextrose des invertirten Rohrzuckers.

Melassebilder müssen nach Degener[1]), abgesehen von den Stoffen, welche durch ihre Zähflüssigkeit die Krystallisation des Rohrzuckers hindern, leicht löslich und unkrystallisirbar sein. Nach Marschall sind die positiven Melassebilder, mit Ausnahme des Aetznatrons, lauter Kalisalze schwacher organischer Säuren. Keine einzige schwefelsaure, salpetersaure Verbindung, kein Chlorid ist Melassebilder. Nur das Aetznatron und Aetzkali, das kohlensaure, essigsaure, buttersaure und citronensaure Kali sind mit Sicherheit als Melassebilder nachgewiesen. Marschall verfuhr bei seinen Versuchen derart, dass er bestimmte, wieviel Zucker die Lösungen der von ihm untersuchten Stoffe aufnehmen. Alle diejenigen Substanzen, deren Lösungen mehr als die Menge Zucker zu lösen vermochten, welche dem Wassergehalt der Lösung für die bestimmte Temperatur entsprach, wurden von ihm als Melassebilder bezeichnet. Die Beobachtung dass unter gewissen Bedingungen die Oxalsäure im Stande ist, aus schwefelsauren, salpetersauren und phosphorsauren Salzen die entsprechenden Säuren frei zu machen, so dass neben den ausgeschiedenen Oxalaten jene Säuren im freien Zustande in Lösung sind, berechtigt mit Rücksicht auf den säureartigen bez. salzbildenden Charakter des Rohrzuckers, die Möglichkeit einer ähnlichen Umsetzung in Lösungen anzunehmen, welche neben jenen positiven Melassebildern Zucker enthalten; der Erfolg würde in Folge der grössern Löslichkeit des Zuckerkali gegenüber dem Rohrzucker eine Mehraufnahme des letztern in die Lösung in Verbindung mit Kali sein. In der That stimmen viele der von Marschall gefundenen Zahlen auf solche Gleichungen, die eine Umsetzung von Zucker und organischsaurem Kali in Zuckerkali (mit einem oder zwei Atomen Kalium) und saures organischsaures Kali ausdrücken. Suchen wir diese Gleichungen für die einzelnen Melassebilder so erhalten wir für das essigsaure Kali: $4\,CH_3COOK + C_{12}H_{22}O_{11} = 2\,(CH_3COOK + CH_3COOH) + C_{12}H_{20}K_2O_{11}$ und nach der Gleichung: $392{,}4 : 342 = 1 : x$ den Melassecoëfficienten des essigsauren Kalis = 0,87 (von Marschall gefunden 0,90). Für das buttersaure Kali: $4\,C_3H_7COOK + C_{12}H_{22}O_{11} = 2(C_3H_7COOK + C_3H_7COOH) + C_{12}H_{20}K_2O_{11}$ nach der Gleichung $504{,}4 : 342 = 1 : x$ berechnet sich daraus x = 0,68, während Marschall 0,9 fand. Für das citronensaure Kali die Gleichung: $2\,C_6H_5O_7K_3 + C_{12}H_{22}O_{11} = 2\,C_6H_6O_7K_2 + C_{12}H_{20}K_2O_{11}$ nach der Gleichung $612{,}6 : 342 = 1 : x$ berechnet sich daraus x = 0,56, während Marschall 0,6 fand. In entsprechender Weise berechnet sich für kohlensaures Kalium 3,71, gefunden 3,8, für

1) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881.

Saccharin frei werden kann. Das ist der Fall, wenn man sich
sieht zur Phosphorsäuresaturation zu schreiten und ein wenig
Alkalität hinaus saturirt. Invertzucker wird zwar dadurch kaum
weil zunächst Pflanzensäuren frei werden, welche nur schwac
zucker zu bilden vermögen und ausserdem sich mit den Wasse
bald verflüchtigen. Aber zugleich mit den Pflanzensäuren wi
die Alkalität zerstört wird, Saccharin frei werden können und b
Arbeit kann man dasselbe allerdings später in dem Rohrzucke
finden. Dasselbe kann beim sauren Verkochen im Vacuum st
und beim Osmosiren, wenn man, um die organischsauren Kal
leicht diffundirbare Chloride zu verwandeln, Salzsäure zur Mel
und zwar mehr, als zur Neutralisation erforderlich ist. Dieser l
ist zugleich der einzige, in welchem bisher das Vorkommen des S
in Produkten der Fabrikation nachgewiesen ist. Aus allem ge
dass sein Vorkommen in Rohzuckern nur ein äusserst beschrän
kann und dass die Befürchtungen, die man an sein Auftrete
der Zuverlässigkeit der Polarisationsmethoden knüpfte, ga
gründet sind.

Osmose. Dubrunfaut[1]) will den vom ersten Prod
schleuderten Syrup mit 10 Proc. Kalkmilch versetzen, nach
setzen die Flüssigkeit zum Sieden erhitzen und mit kochende
der Osmose unterwerfen. Der osmosirte Syrup wird mit Saft
mit Kalk und Kohlensäure behandelt, filtrirt und eingedampft.
einem Bericht von H. Manoury[2]) wurde dieses angeblich n
fahren[3]) in Courcelles derart ausgeführt, dass man den Grünsyr
sie beim Schleudern der ersten Produkte erhalten werden, 10 P
Kalkmilch von 25° B. zusetzt. Durch zweckmässiges Umrüh
man eine recht gleichmässige Mischung her, die man 3 bis 4 T
der Ruhe überlässt. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich ein A

Dieser letztere wird zum Kochen erhitzt und noch kochend vermittels eines Stromes von gleichfalls kochendem Wasser der Osmose unterworfen. Hierdurch erleidet der mit Kalk behandelte Schleudersyrup eine solche Verdünnung, dass er bei seinem Austritt aus dem Osmoseapparat nur noch eine Dichte von 1,122 zeigt, anstatt einer solchen von 1,335, die er vor dem Osmosiren besass. Nach Leplay setzte man zu 40 Hektoliter Saft 2 Hektoliter des osmosirten Syrups hinzu. Dieses Gemisch wird einer Art von Scheidesaturation unterworfen, der daraus erhaltene Saft energisch filtrirt, abgedampft, aufs Neue filtrirt und schliesslich auf Korn gekocht. Eine Prüfung der zu Courcelles ausgeführten Operationen sowie der daselbst entnommenen Proben ergiebt eine Reihe von Unvollkommenheiten des Verfahrens, deren hauptsächlichste die folgenden sind: Der in dem Mischgefäss für Ablaufsyrup und Kalkmilch sich bildende Bodensatz ist ein Melassekalk, welcher gesondert in flüssige Form gebracht und saturirt werden muss. Der daraus erhaltene Syrup muss eingedickt und wieder unter die zu verarbeitenden Schleudersyrupe gebracht werden. Durch das Aufkochen der Mischung von Syrup und Kalkmilch entsteht ein flockiger Niederschlag von Kalksaccharat, welcher das Osmosepapier belegt, der Osmose hinderlich ist und eine häufige Reinigung des betreffenden Papiers durch einen Strom angesäuerten Wassers erfordert. Die Folge dieser Waschungen ist ein sehr nachtheiliger Zeit- und Zuckerverlust. Die mit einem Reinheitsquotienten von 35 abfliessenden Osmosewasser führen ansehnliche Zuckermengen mit sich fort, die man zu 1,5 Kilogrm. Zucker für jedes Kilogramm entzogenen Salzes beziffern kann. Trotz aller Wirksamkeit der Scheidesaturation ist es unmöglich, dass Produkte, welche in den Saft mit einem Reinheitsquotienten eingehen, den Manoury nicht über 75 gefunden hat, nicht einen nachtheiligen Einfluss auf die Arbeit im Allgemeinen ausüben sollten. Da die Menge der osmosirten Syrupe, welche man zu Courcelles in den Betrieb zurückgeführt, 2 Hektoliter auf 40 Hektoliter Saft beträgt, so ersieht man, dass nur hinzukommt:

Zucker der Ablaufsyrupe . . .	=	40 Kilogrm.
„ des Saftes	=	280 „
Zusammen		320 Kilogrm.

Also kommen auf 320 Kilogrm. Zucker 40 Kilogrm. aus der Melasse, mithin $^1/_8$ der Gesammtmenge. Diese Menge entspricht kaum 1,5 Proc. der Rübe an Grünsyrup vom ersten Produkt. Nun beläuft sich aber bei einer Arbeit ohne Erzeugung von Melasse die Menge des Ablaufsyrups auf mehr als 7 Proc. des Rübengewichtes. Daraus geht also hervor, dass die Fabrik zu Courcelles kaum den fünften Theil von dem zeitweilig verarbeitet, was sie in regelmässiger Arbeit und ohne Erzeugung von Melasse leisten müsste. Man begreift demzufolge, dass eine in den Betrieb zurückgehende so geringe Menge des Ablaufs keinen sehr merklichen Einfluss auf die Arbeit einer Fabrik ausüben kann, in welcher die Saturation und die Filtration sehr kräftig sind. Nach fernerer Mit-

theilung von Manoury[1]) enthielt der Syrup aus Courcelles vor und nach der Osmose:

	Vor	nach
	der Osmose	
Dichtigkeit des saturirten und filtrirten Syrups .	1,100	1,093
Entsprechend Proc. Ball.	26,50	24,25
Zuckergehalt Proc.	18,27	18,84
Scheinbare Reinheit	68,94	77,69
Kalk auf 100 Zucker	1,05	1,91
Asche auf 100 Zucker	17,60	10,60
Salzcoëfficient	5,68	9,43

F. Kroupa[2]) hat umfassende Versuche mit dieser Kalkosmose au geführt. Zu diesem Zweck wurde der von den Schleudern ablaufend Syrup dritter Produkte von 79,2⁰ Brix, 50,6 Proc. Zucker, 63,88 Quotie und 11,62 Asche mit Kalkmilch versetzt, und zwar auf 5000 Kilogr Melasse 445 Kilogrm. Kalk, entsprechend 8,9 Proc., also 31 Kilogr mehr als zur Bildung von Monosaccharat nothwendig war. Dabei e wärmte sich das Gemisch unter Entwicklung von Ammoniak auf etwa 60 An der Oberfläche dieses Gemisches schied sich beim Stehen eine fes Kruste von Monosaccharat aus. Beim Ablassen der gekalkten Melas blieb als Satz in den Mischbehältern ein Rückstand aus Sand, Kal gries u. dgl. mit dem man nichts weiter anzufangen wusste, als ihn die Saturation, als Beimengung der osmosirten Syrupe, zu tragen u dort mit dem gekalkten und osmosirten Syrup zu saturiren. Das A wärmen der gekalkten Melasse war in der Osmosesyrup-Anwärmereser vermittels einer Dampfschlange eine völlige Unmöglichkeit. Die Kupf schlange erhielt gleich beim erstmaligen Dampfanlassen eine Kruste v ausgeschiedenem Trisaccharat und musste zur Erwärmung eine Dam schnatter zur Anwendung kommen. Die auf 88⁰ angewärmte gekalk Melasse lief nun in den Osmoseapparat, in denen ein doppeltes Ec stein'sches Papier (S. 676) eingezogen war. Der auslaufende osmosi Syrup war auf etwa 36⁰ Brix gehalten worden und war verhältnissmäs ebenso milchig trübe, wie die einlaufende gekalkte Melasse. Das au laufende Osmosewasser war klar, weingelb gefärbt und zeigte im Dur schnitt der ersten 24stündigen Arbeit 2,8⁰ Brix, 0,77 Proc. Zucker u 27,5 Quotient. Dies ist so ziemlich die normale Zusammensetzung d Osmosewässer, gewonnen auch ohne Kalkosmose. In demselben Osmo wasser wurde aber gefunden, dass die 0,77 Proc. Zuckergehalt 0,39 Pr freien Zucker in sich enthalten. Daraus folgt, dass Dubrunfa unrecht hat, wenn er behauptet, dass Monosaccharat sehr wenig oder g nicht durch die Membrane übertritt. Es wurde auch in allen weiter Untersuchungen der Osmosewässer stets gefunden, dass, wenige klei Unterschiede ausgenommen, die Hälfte des in den Osmosewässern na gewiesenen Zuckers als Monosaccharat sich vorfindet. Ferner genügen

1) Journ. de fabr. de sucre 1880 Nr. 52.
2) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. 729.

zur ursprünglichen Melasse beigegebenen 8,9 Proc. Aetzkalk (auf Melasse gerechnet) nicht, um allen Zucker in der Melasse in Monosaccharat überzuführen, kaum der vierte Theil des in der Melasse enthaltenen Zuckers wurde in einfach Zuckerkalk umgewandelt. Es hat den Anschein, dass der Kalk sich früher zu Kalksalzen, die theils organischer, theils anorganischer Natur sind, umsetzt, als mit Zucker Monosaccharat zu bilden. Bei den weiter ausgeführten Versuchen wurden 10 Proc. Aetzkalk auf Melasse gerechnet, also weit mehr als die äquivalenten Mengen zur Bildung von Monokalksaccharat nothwendig sind, angewendet, und haben diese 10 Proc. Aetzkalk abermals nicht hingereicht, um allen Zucker der Melasse in Monosaccharat umzuwandeln. Gleich der zweite Betriebstag in dieser Versuchsarbeit fiel sehr kläglich aus. Die auslaufenden osmosirten Syrupe waren ebenso concentrirt wie die einlaufende gekalkte Melasse, das Osmosewasser zeigte 0,9° Brix bei 0,31 Proc. Zucker (theils frei, theils gebunden) mit 34,9 Quotient. Es fand somit eine kaum nennenswerthe dialytische Wirkung statt und fand man auch sofort die Ursache, denn nach Oeffnung eines Osmoseapparates waren die Flächen der eingehängten Papierbogen (aber nur die der Melassekammern) völlig belegt mit einem weissen schleimigen etwa 5 Millim. dicken Niederschlag, welcher mit Wasser ausgelaugt und aussaturirt folgende Zusammensetzung hatte:

Organ. Substanz	= 21,30
Al_2O_3	= 2,13
CaO	= 42,18
CO_2	= 33,14
Verschiedenes .	= 1,25
	100,00

Diese Schleimschicht haftete sehr fest am Papier und hinderte jede osmotische Wirkung. Nicht besser fiel ein zweiter Versuch unter Anwendung von mehr Kalk aus. Nun wurde die Melasse vor der Kalkmilchzugabe in den Mischbehältern mit Wasser verdünnt, auf 26° B. gestellt, anfangs 3 Proc., später 10 Proc. vom Melassengewicht Aetzkalk als Kalkmilch von 20° B. eingetragen, durch 3 Stunden gemischt und 3 Stunden stehen gelassen. Die gekalkte Melasse erwärmte sich durch den Kalkmilchzusatz kaum merklich, die Entwicklung übelriechender Gase verschwand vollständig, von einer Krustenbildung auf der Oberfläche war nichts zu sehen, die abgestandene gekalkte Melasse hatte eine auffallende Klarheit erlangt, der Bodensatz in den Mischreserven war sehr gering. Diese so erzeugte klare, gekalkte Melasse wurde untersucht und wurde gefunden, dass etwa 80 Proc. des in der Melasse enthaltenen Zuckers mit dem Kalke Einfachzuckerkalk bildete, und somit wieder nicht aller Zucker der Melasse in Monosaccharat umgewandelt war. Auch die weiteren Versuche und Untersuchungen haben dies bestätigt und ist die vollständige Umsetzung des Gesammtzuckergehaltes der Melasse in Einfachzuckerkalk vielleicht erst bei Anwendung von ganz unverhältnissmässig grossem Procentsatz an Aetzkalk zu gewärtigen.

[illegible] Zusammensetzung der Melassen, speciell d[illegible] [illegible] und anorganischen Salze zum Zuckergel[illegible] [illegible] seine gefährliche Rolle spielen und das A[illegible] [illegible] Angabe, nach welcher der Kalkzusatz gerege[illegible] [illegible] Die klare gekalkte Melasse wurde vollstän[illegible] [illegible] Osmosesyrupanwärmereserve abgezogen [illegible] [illegible] Stande, diese Melasse mit der Dampfschlang[illegible] [illegible] 80° erwärmte gekalkte Masse lief nun in die [illegible] [illegible] auslaufende osmosirte Syrup lief vollständig kla[illegible] [illegible] Osmosewasser. Der osmosirte Syrup wurde im Ausl[illegible] [illegible] hatte im Durchschnitt der ersten drei Betri[illegible] [illegible] Reinheitsquotienten von 71,10 Proc. (einschl. des Satu[illegible] [illegible] Man erzielte mit der Osmose und nachheriger Saturat[illegible] [illegible] Aufbesserung von 8,5 Proc. des Reinheitsquotien[illegible] [illegible] Aufbesserung 62,6 Quotient der Melasse auf 71,1 Quoti[illegible] [illegible] saturirten Syrupe). Dieses Resultat ist in keinem Falle [illegible] [illegible] zu nennen, da man doch ohne Kalkosmose eine Verbe[illegible] [illegible] Melasse-Reinheitsquotienten um 10 Einheiten und auch dar[illegible] [illegible] Das Osmosewasser hatte im Durchschnitt dieser drei Betri[illegible] [illegible] normale Zusammensetzung, schwankte zwischen 2,8° und [illegible] [illegible] Zuckergehalt von 0,8 Proc. Zucker. Diese 0,8 Proc. [illegible] [illegible] in derselben Form im Osmosewasser aufgetreten, [illegible] [illegible] zwei Versuchen, die Hälfte trat auf als freier Zuck[illegible] [illegible] Hälfte als gebundener Zucker in Form von Monokalksa[illegible] [illegible] Am vierten Betriebstage war wie mit einem Schlage die dial[illegible] Wirkung vollends verschwunden, der auslaufende osmosirte Syr[illegible] beinahe so concentrirt, als die einlaufende gekalkte Melasse, das [illegible] [illegible] sank bis auf 1° Brix herunter. Alle weiteren Versuche [illegible] Wasserzulauf, höher angewandte Temperaturen des [illegible] [illegible] und Syrups blieben erfolglos. Ein Osmoseapparat [illegible] [illegible] geöffnet und die Papierwände der Melassenkamm[illegible] [illegible] Zustande angetroffen, wie es die ersten zwei Versuche [illegible] [illegible] den Papierwänden gewonnene graulich weisse Niede[illegible] [illegible] aus:

16,47	Proc.	organ. Substanzen
10,60	„	SiO_2
20,64	„	Al_2O_3 und Fe_2O_3
39,67	„	CaO
6,51	„	MgO
6,11	„	Alkalien, CO_2, hygros. Wasser

Aus den Analysen der gewonnenen Niederschläge von den [illegible] wänden der Melassenkammern ist zu ersehen, dass sich organisc[illegible] Kalksalze, kieselsaure Verbindungen u. dgl. an der Papiermem[illegible] niederschlagen, die feinen Poren völlig verlegen und jede osm[illegible] Wirkung unmöglich machen. Die praktische Zulässigkeit der K[illegible] mose scheitert somit [illegible] Hauptsache an der sehr geringen osmot[illegible]

ung der gekalkten Melasse und an dem ungewöhnlich grossen Ver-
h an Osmosepapier. Die weitere Verarbeitung der osmosirten
e machte namentlich beim Kochen im Vacuum sehr grosse
ierigkeiten. Es wurden im Ganzen 990,30 Kilogrm. Melasse ver-
et, die 806,09 Kilogrm. an eingekochter Melasse lieferten. Es
somit ein Verlust entsprechend 18,6 Proc. von der ursprünglichen
se in den Osmosewässern, Saturationsschlamm und Filtration statt.
06,09 Kilogrm. eingekochter Melasse gaben 132,63 Kilogrm. Roh-
r, entsprechend 16,45 Proc. der Füllmasse oder 13,39 Proc. von
rsprünglichen Melasse. Dies ist eine sehr niedrige Ausbeute und
t man sonst mit einer richtig geleiteten Osmose und ohne Kalkos-
viel bessere Resultate. Der ausgeschleuderte Rohzucker war grob-
g, sah schön hellgelb aus und schmeckte abscheulich salzig; die
yse des Zuckers ergab:

88,3	Proc.	Zucker
5,23	"	Wasser
[6,47	"	Nichtzucker
2,66	"	Asche

Das Verfahren ist demnach zur Zeit noch praktisch unbrauchbar.
H. Pellet[1]) bespricht die Wirkung der Osmose im Anschluss
Mittheilungen von Mategczek (Jahresb. 1880 S. 601).
Französische Melassen ergaben vor und nach der Osmose:

	vor der Osmose	nach der Osmose
sches Gewicht	1,423	1,150
r	25,10	64,69
.	49,73	26,00
ohne Kohlensäure	7,55	2,65
sche Stoffe	16,884	6,51
rsäure	0,706	0,152
kohlensaure	9,36	3,095
itsquotient (scheinbarer)	61,3	69,0
itsquotient (wirklicher)	66,4	73,4
otient (für normale Asche)	5,31	8,41
Kali	9,22	5,71
Natron	2,66	2,48
Kalk	0,59	0,47
Magnesia	0,13	0,10
Schwefelsäure	0,62	0,56
Chlor	1,77	0,75
Organische Stoffe	33,95	25,00
	48,94	35,07

) Journ. de fabr. de sucre 1881 Nr. 1 und 2.

Bei der Osmose werden im Durchschnitt ausgeschieden von

Kali	32,2 Proc.
Natron	10,6
Chlor	58,9
Salpetersäure	61,9
Organische Stoffe	26,9
Kohlensäurefreie Mineralstoffe	27,7
Organ. und Unorganisches zus.	27,2

Es werden somit fast ebensoviel organische Stoffe ausgeschieden als unorganische.

A. Eckstein[1]) hat sich bemüht, endloses Pergamentpapier in mehrfachen Lagen herzustellen, d. h. mehrere Papierbahnen derart auf einander zu pergamentiren, dass aus denselben eine homogene Masse wird, welche bezüglich der Haltbarkeit, Ausdehnungsfähigkeit und Flächenanziehung das Höchste leistet. Nur duplirte Pergamentpapiere können bei der Osmose die besten Resultate geben, weil endlose Papierrollen, wie solche von den bezüglichen Fabriken geliefert werden, niemals in der Stärke gleichmässig sind, daher das daraus erzeugte Pergamentpapier dickere und dünnere, sowie festere und lockere Stellen besitzt und somit die Flüssigkeiten ungleichmässig durchlässt, weil ferner jedes auf der Maschine erzeugte Papier mehr oder weniger mechanisch beigemengte Bestandtheile (als Eisensplitter, Kohlenstaub, Holz- oder Strohfasern) enthält, welche dem Pergamentirprocesse entgehen, daher bei Erweichung des Pergamentpapieres in Flüssigkeit sich von selbst loslösen, kleinere oder grössere Lücken zurücklassen, wodurch ein unregelmässiges Durchströmen des Dialysirgutes stattfindet. Alle diese gerügten Fehler hängen dem einfachen Pergamentpapier an, gleichviel ob dasselbe in der üblichen Stärke oder bedeutend dicker, wie beispielsweise das in Belgien sogenannte Lederpergamentpapier, erzeugt wird. Durch Dupliren oder Tripliren mehrerer Papierbahnen decken sich obige Fehler und wird hierdurch ein gleichmässiges Material mit gleichbleibender Leistungsfähigkeit erzielt. In der Zuckerfabrikation bietet die Melasse ein Material, welches Krystalloide von verschiedener Löslichkeit nebst Colloiden enthält, zu deren Verarbeitung und Diffusion nur Pergamentpapier als Diaphragma und nicht thierische Membran verwendet werden kann, weil das Bindegewebe der letzteren bei der hohen Temperatur, unter welcher die Melasse-Osmose stattfindet, rasch zerstört würde, oder Leim bildet, und weil die Dimensionen thierischer Membranen gewissermaassen begrenzt sind, während das Pergamentpapier sehr hohe Temperaturen selbst in Flüssigkeiten verträgt und überdies als Kunstprodukt in jeder gewünschten Grösse angefertigt werden kann. Die Diffusion beruht aber auch auf Flächenanziehung und steht mit ihr erfahrungsgemäss in geradem Verhältnisse: Je grösser die Flächen, desto günstiger die Diffusionsverhältnisse, weil nämlich, je grösser die Fläche des Diaphragmas, desto mehr Poren vorhanden sind und die Flüssigkeiten

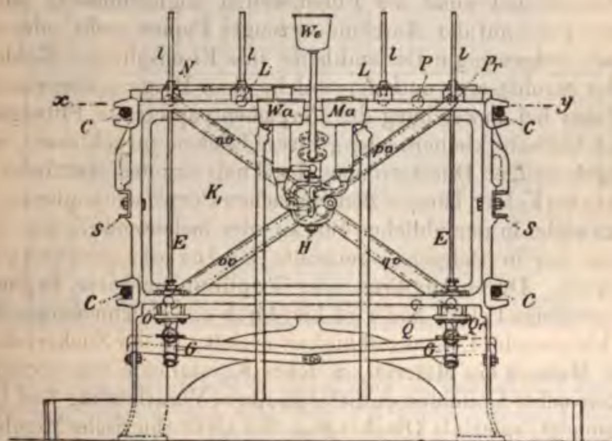
1) Dingl. Journ. 241 p. 48.

um so vielfältiger durchgehen. Da jedoch in der Zuckerfabrikation die Flächen des Diaphragmas der kostspieligen Anschaffung und anderer Umstände wegen möglichst begrenzt gewünscht werden, war ein Diaphragma künstlich darzustellen, welches bei begrenztem Raume möglichst viele gleichmässige Poren enthalte. Diese Aufgabe soll durch die Herstellung von Doppelpergamentpapier gelöst sein.

Bei dem Osmoseapparat mit Ueberdruck von C. Herbst in Kuttenberg (*D. R. P. Nr. 12,509) wird die Melasse durch poröse Thonrohre getrieben, welche von Wasser umgeben sind.

Bei dem Osmoseapparat mit Rücklaufkanälen (siehe die Fig. 155 bis 162) von Selwig und Lange in Braunschweig (*D. R. P. Nr. 15,060) besteht das Gestell desselben im Wesentlichen aus dem mit Füssen versehenen festen Kopfstücke *K*, und dem Bocke *B*, welche durch 2 seitliche Eisen *S* mit einander verbunden sind, auf denen das bewegliche Kopfstück K_2, sowie die für Doppelbogen eingerichteten Osmoserahmen *I* und *II* verschiebbar sind. Das Zusammenschrauben derselben geschieht mittels 4 Schraubenbolzen *C*, welche in seitlich an die Kopfstücke ange-

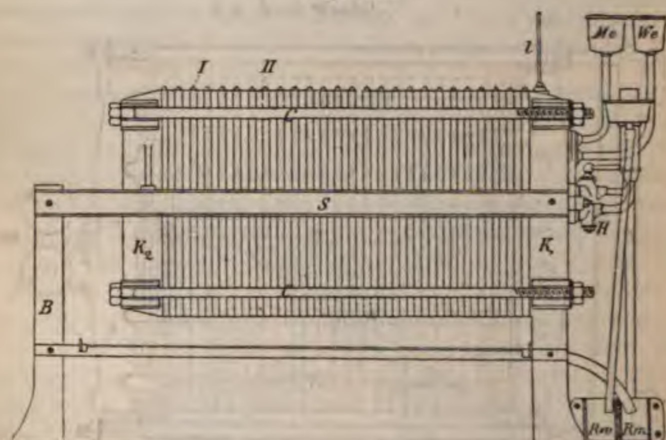
Fig. 155.



gossene maulförmige Ansätze von aussen eingelegt werden. Beim Auseinandernehmen des Apparates werden diese Bolzen nach Lösung der Muttern wieder herausgenommen und zur Seite gelegt. Die Osmoserahmen haben keinen Bindfadenbezug, welcher einer öfteren Erneuerung bedarf, sondern sind statt dessen mit durchlochten hölzernen Verticalstäben von annähernd ovalem Querschnitt versehen, die bei den Rahmen *I* und *II* gegeneinander versetzt sind, wodurch bei einem etwaigen seitlichen Ausbiegen derselben eine Beschädigung des Papieres verhindert wird. Diese Verticalstäbe, zuerst von Wiske angewendet, welche die Circulation der Melasse und des Wassers im Innern der Rahmen durchaus nicht be-

hindern, haben vor den sonst vielfach angewendeten Horizontalstäben, die auch wegen ihrer Länge unbequem sind, den Vorzug, dass eine Ablagerung von irgend welchen in der Melasse oder dem Wasser suspendirten festen Theilen auf ihnen fast gar nicht stattfindet, indem diese Theile frei zu Boden sinken können. Ihre Entfernung aus den Rahmen geht dann beim Ausspülen des Apparates, welches in sämmtlichen Rahmen in der Richtung von oben nach unten stattfindet, ganz selbstthätig vor sich. Die Rahmen haben ferner keine seitlich angeschraubte eiserne Tragbügel, welche gewöhnlich nach längerer Zeit lose werden, indem die zu ihrer Befestigung verwendeten Holzschrauben in dem weich gewordenen Holze keinen Halt mehr finden, sondern sind statt dessen mit seitlichen nasenförmigen Ansätzen α versehen, welche ein Stück mit den Vertical-Rahmstücken β bilden (Fig. 158). Die gesammte Armatur des Apparates

Fig. 156.

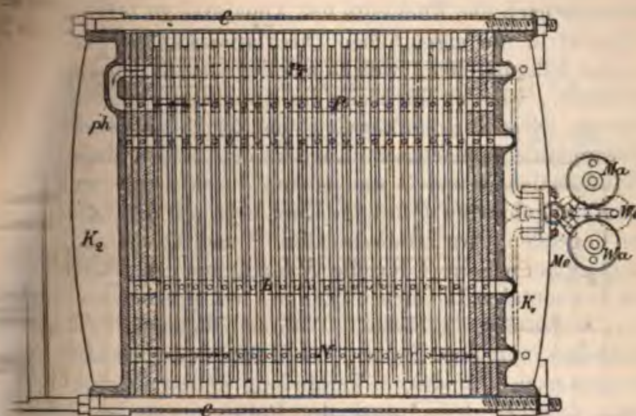


ist am festen Kopfstücke K_1 angebracht. Sie besteht aus den Wasser- und Melasse-Einlauftrichtern *We* und *Me*, den Wasser- und Melasse-Auslauftrichtern *Wa* und *Ma*, dem Umschalthahn *H*, den Entleerungshähnen *G*, dem Wasserstandzeiger *E*, sowie den erforderlichen Luftentweichungsrohren *l*. Der Umschalthahn ist ein Doppel-Vierweghahn mit 4 oberen und 4 unteren Ausgängen. Die zwei hinteren Ausgänge *we* und *me* stehen durch ein zwischen den Hahn und das Kopfstück K_1 geschraubtes, zwei Verticalkanäle enthaltendes Gussstück mit den beiden Einlauftrichtern *We* und *Me* in Verbindung; an die beiden vorderen Ausgänge *ma* und *wa* schliessen sich Rohre an, welche die Auslauftrichter *Ma* und *Wa* tragen. Die vier nach hinten umgebogenen seitlichen Hahn-Ausgänge $n_3\, o_3\, p_3\, q_3$ correspondiren durch die in das Kopfstück K_1 eingegossenen radialen Kanäle *nv*, *ov*, *pv*, *qv* mit den 4 Eckkanälen des Apparates *N*, *O*, *Pr* und *Qr*. Bei der gezeichneten Stellung

lcher der Griff des Kükens nach links gerichtet ist, des Wassers und der Melasse, wie die Pfeile in sowie auch in Fig. 157 andeuten, in die rechts- und *Qr*, ihr Austritt aus den linksliegenden *O* und *N*. er Wasser- und Melasseströme erfolgt einfach da- n Hahngriff von links nach rechts in die Stellung II wobei die Scheidewand im Innern des Kükens die immt. Alsdann findet die durch die punktirten Pfeile r- und Melasse-Cirkulation statt, bei welcher der Ein- und der Melasse in die links liegenden Kanäle *N* und rselben aus den rechts liegenden *Pr* und *Qr* erfolgt. iden Hahnstellungen wird nun noch eine dritte, und rung des Apparates beim Reinigen derselben benutzt.

Fig. 157.

Schnitt nach xy



dazwischen liegende, bei der der Hahngriff genau nach vorn ist (Stellung III), demnach die Scheidewand im Küken parallel ren Fläche des Hahnes steht. In Folge davon, dass die 4 Seiten- des Hahnes (im Gehäuse gemessen) näher nach den Kanälen *me*, als nach *ma* und *wa* zu liegen, werden bei dieser Stellung äle n_3 und p_3, sowie o_3 und q_3 nur halb durch die erwähnte wand geschlossen, während *ma* und *wa* völlig abgesperrt ist. lso *We* durch *we* mit n_3 und p_3, bezw. *N* und *Pr*, *Me* durch *me* nd q_3, bezw. *O* und *Qr* verbunden, d. h. der Wassereinlauftrichter h die beiden oberen Kanäle mit dem Innern sämmtlicher Rahmen n, der Melasse-Einlauftrichter dagegen durch die beiden unteren mit dem Innern sämmtlicher Rahmen von unten verbunden. Diese ungen erleichtern die Reinigung des Apparates in hohem Grade; nur nöthig, nachdem man den Apparat durch die Hähne *G* ent-

leert hat, dieselben wieder zu schliessen und den Wasserschlauch in einen der beiden Einlauftrichter (am besten in *Me*) zu legen. Der Apparat füllt sich dann mit Wasser entweder von oben oder unten; sobald er voll ist, muss der Wassereinlauf in den Trichter *We* geschehen; öffnet man alsdann die Hähne *G* dem Wasserzulaufe entsprechend, so dass der Apparat stets gefüllt bleibt, so werden sämmtliche Rahmen gleichzeitig in der Richtung von oben nach unten vom Wasser durchströmt, die darin abgelagerten festen Substanzen fortgespült und ohne jedes weitere Zuthun der Apparat so gründlich gereinigt, wie es bei der sonst üblichen Methode der Reinigung, bei welcher der Wasserstrom in der einen Gruppe Rahmen nach oben geht, ganz unmöglich ist. Die wichtigste an dem Apparate angebrachte Verbesserung ist die Anordnung zweier Kanäle im Innern desselben neben einem Wasser- und einem Melasse-Circulationskanale, welche hinten mit den Letzteren, vorn dagegen durch den Umschalthahn mit den entsprechenden Ein- oder Auslauftrichtern verbunden die Bestimmung haben, das Wasser und die Melasse entweder von der Vorderseite nach der Rückseite des Apparates zu führen, so dass dann ihr Eintritt in die eigentlichen Circulationskanäle von hinten erfolgt, oder diese Flüssigkeiten, welche aus den Circulationskanälen hinten in sie austreten, von der Rückseite des Apparates nach dessen Vorderseite zu führen. Diese Rücklaufkanäle *Pr* und *Qr* haben bei dem abgebildeten Osmoseapparate symmetrische Lage zu den beiden links liegenden Circulationskanälen *N* und *O* und stehen durch kurze im hinteren Kopfstücke K_2 angebrachte *U*förmige Kanäle *ph* mit den beiden zugehörigen rechts liegenden Circulationskanälen *P* und *Q* hinten in Verbindung. Sie sind genau wie die 4 Kanäle *NOPQ* aus den Bohrungen $n_1\, o_1\, p_1\, q_1$ in den horizontalen Rahmenstücken aus entsprechenden Bohrungen pr_1 und qr_1 in denselben gebildet. Während dagegen die Kanäle *NOPQ* abwechselnd mit dem Innern der Rahmen I und II durch Verticalbohrungen nach p_1 und o_1 in Verbindung stehen, ist durchaus keine Verbindung zwischen dem Innern der Rahmen und den Rücklaufkanälen *Pr* und *Qr* vorhanden, indem die Letzteren gewissermaassen zwei vom vorderen nach dem hinteren Kopfstücke führende geschlossene Röhren vertreten. Die Lage der Rücklaufkanäle ist im Uebrigen eine ganz beliebige; man kann z. B., indem man die Kanäle *P* und *Q* anstatt *Pr* und *Qr* mit dem Umschalthahne in Verbindung setzt, dagegen *Pr* und *Qr* anstatt *P* und *Q* mit dem Innern der Rahmen verbindet, die Kanäle *P* und *Q* zu Rücklaufkanälen, *Pr* und *Qr* aber zu Circulationskanälen machen. Andererseits kann man aber auch die beiden oberen Kanäle *N* und *P* oder die beiden unteren *O* und *Q* mit Rücklaufkanälen versehen. In diesem Falle strömt jedoch das Wasser in den Circulationskanälen immer in entgegengesetzter Richtung wie die Melasse.

Man hat nun in dem dargestellten Osmoseapparate folgende Wasser- und Melassecirculation: Steht der Hahngriff, wie gezeichnet, links in Stellung *I*, so strömt das in den Trichter *We* einlaufende Wasser, nachdem es den Umschalthahn passirt hat, durch den Rücklaufkanal *Pr* nach

dem Kopfstücke K_2 und wird dann durch den Kanal *ph* von hinten in den Kanal *P* eingeführt. Nachdem es die Rahmen *I* durchströmt hat, tritt es vorn aus dem Kanale *O* aus und wird sodann durch *o* und den Umschalthahn dem Wasserlauftrichter *Wa* zugeführt, aus dem es in die Rinne *Rw* abfliesst; die in den Trichter *Me* einlaufende Melasse strömt

Fig. 158.

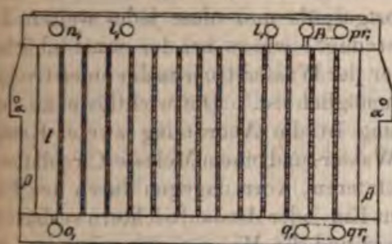


Fig. 159.

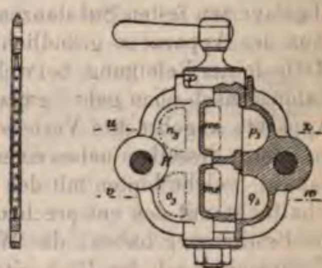


Fig. 160.

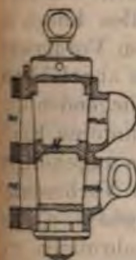


Fig. 161.



Fig. 162.



dagegen durch den Umschalthahn und durch den Rücklaufkanal *Qr* ebenfalls nach dem Kopfstücke K_2 und wird durch den Kanal *qh* von hinten in den Kanal *Q* eingeführt. Nach Durchströmen der Rahmen *I* tritt sie vorn aus dem Kanale *N* aus und wird alsdann durch *no* und den Umschalthahn dem Melasseauslauftrichter *Ma* zugeführt, aus dem sie in die Rinne *Rm* abfliesst. Bei dieser Circulation liegen also thatsächlich die Eintrittsstellen von Wasser und Melasse in die Circulationskanäle *P* und *Q* hinten, während ihre Austrittsstellen aus den Kanälen *O* und *N* vorn liegen, und zwar vorn diagonal gegenüber, gerade wie bei den in der Bedienung unbequemen Apparaten mit Ein- und Auslauftrichtern an verschiedenen Seiten. Hierbei ist nun die Gesammtkanallänge, welche von jedem Wasser- oder Melassetheilchen durchströmt wird, immer gleich gross, also auch der Gesammtreibungswiderstand in den Kanälen für jedes Wasser- und Melassetheilchen ein und derselbe. Die Geschwindigkeit, mit welcher die einzelnen Rahmen von Wasser oder von der Melasse durchströmt werden, ist in Folge davon überall gleich gross, gleichgiltig ob die Rahmen näher beim festen oder losen Kopfstück liegen. Dieses hat aber den günstigsten Einfluss auf die Leistung des Apparates, sowohl

in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht, weil die auf die Melasse ausgeübte osmotische Wirkung in jedem Rahmen dieselbe ist; ferner ist die Papierabnutzung in sämmtlichen Rahmen eine nahezu gleichmässige und der Papierverbrauch dem entsprechend wesentlich geringer, als bei anderen Osmoseapparaten. Von zwei sonst gleichen Osmoseapparaten (Dehne'sche Construktion) wurde der eine mit Rücklaufkanälen versehen und dieselbe Melasse unter sonst gleichen Bedingungen in beiden osmosirt; hierbei stellte sich heraus, dass bei dem mit Rücklaufkanälen versehenem Apparate der Quotient des Osmosewassers 2 bis 2,5 Proc. geringer war, als bei dem Apparate ohne Rücklaufkanäle. Nach dem Umschalten, wenn also der Hahngriff die Stellung *II* rechts einnimmt, treten Wasser und Melasse aus den Einlauftrichtern *We* und *Me* durch den Umschaltshahn von vorn in die links liegenden Kanäle *N* bezw. *O* ein, durchströmen die Rahmen und treten hinten in den Kanälen *Q* bez. *P* in die Kanäle *qh* und *ph* aus, um alsdann durch die Rücklaufkanäle nach vorn und den beiden Auslauftrichtern *Wa* und *Ma* zugeführt zu werden.

Verarbeitung der Melasse mit Kalk. Das Substitutionsverfahren (Jahresb. 1879 S. 750; 1880 S. 598) wird nach dem D. R. P. Nr. 15,047 von L. Steffen in Wien und J. Drucker in Brünn jetzt dahin erweitert, dass eine Abkühlung auf 15° nicht mehr erforderlich erscheint, sondern nur ein kräftiges Mischen der mit Wasser verdünnten Melasse mit Kalkpulver oder Kalkmilch bei Temperaturen unter 100°. Auf 100 Th. Zucker sind mindestens 18 Th. Kalk zu verwenden. Die Trennung des Zuckerkalkes kann durch Filterpressen oder Schleudern geschehen, nur darf dabei die Temperatur nicht unter 100° sinken[1]).

Eine wesentliche Verbesserung dieses Verfahrens besteht darin, dass statt der Kalkmilch die Melassenlösung mit gebranntem und gemahlenem Kalk gemischt wird. Die Flüssigkeit braucht in Folge dessen nicht mehr auf 12 bis 15° abgekühlt zu werden, sondern nur noch auf etwa 25°, so dass das Verfahren nun auch im Sommer ausgeführt werden kann. Ausserdem wird die Lauge vor dem Einziehen in das Kochgefäss nicht mehr durch Absetzenlassen geklärt und von dem überschüssig zugesetzten Kalk getrennt, sondern man drückt sie durch Filterpressen und bringt die klare Lösung dann unmittelbar in das Kochgefäss. (In besonders musterhafter Weise und mit bestem Erfolg ist dieses verbesserte Verfahren jetzt in der Zuckerfabrik Gronau bei Hannover eingeführt, welche seit Ende December 1881 täglich etwa 10 Tonnen Melasse direkt auf Zucker verarbeitet. *F.)* — Auch in der Zuckerfabrik Puschkowa bei Breslau wird die Melasse direkt auf Zucker verarbeitet[2]).

H. B. v. Adlerskron[3]) hat Proben aus einer Fabrik untersucht, welche bereits 2 mal osmosirte, mit Salzsäure fast neutralisirte Melasse

1) Vergl. Dingl. Journ. 243 p. *145.
2) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. 559.
3) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 796.

ekt auf Zucker verarbeitete, aber unzureichende Vorrichtungen zum ıschen des Rohsaccharates hatte. Derart gereinigtes Saccharat aus : zweiten Presse enthielt:

Untersuchung	Wasser	Trocken-substanz	Zucker	Durch CO_2 fällbarer Kalk
eich nach Entnahme aus den Pressen	—	—	15,75	—
Tage später	69,52	30,48	15,73	8,40
" "	69,72	30,28	15,49	8,35
" "	69,93	30,07	15,27	8,35
" "	—	—	14,60	8,09
" "	—	—	13,85	7,67

Der Zuckergehalt des Saccharates nimmt somit bei längerer Auf-ıwahrung ab. Das gewaschene Saccharat, der saturirte Saccharatsaft ıd die Füllmasse hatten folgende Zusammensetzung:

	Saccharat	Saccharatsaft	Füllmasse
'asser	69,52 Proc.	94,630 Proc.	11,28 Proc.
ıcker	15,73	4,523	80,80
alk (CaO, durch CO_2 fällbar) .	8,40	—	—
ohlensaurer Kalk	0,91	—	—
nlösliches (in verdünnter HCl) .	0,06	—	0,01
hwefelsäure (SO_3)	0,10	0,004	0,07
senoxyd (Fe_2O_3) und Spuren Phosphorsäure	0,44	—	Spur
alk (CaO)	0,51	0,050	0,16
agnesia (MgO)	0,02	—	—
ali (K_2O)	0,49	0,166	2,82
atron (Na_2O)	0,07	0,019	0,42
hlor	0,11	0,032	0,65
	96,36	99,424	96,21
auerstoff-Aeq. des Chlors ab .	0,02	0,007	0,14
	96,34	99,417	96,07
rganische Substanz	3,66	0,583	3,93
	100,00	100,000	100,00
alkalkalität	—	0,018 CaO	—
einheitsquotient = ...	74,30	84,23	91,07

Die Abfalllauge hatte eine Kalkalkalität von 0,74 Proc. CaO nd 1,048 spec. Gew. bei 9,50 Proc. Trockensubstanz. Diese enthielt:

Zucker	23,89 Proc.	
Schwefelsaurer Kalk . .	0,53	
Eisenoxyd	0,32	
Chlorkalium	1,37	
Chlornatrium	4,42	
Kalk	7,58	
Kali	15,58	
Organische Substanz . .	46,31	mit 3,26 Proc. Stickstoff.

Die geklärte Ansatzlauge von 1,085 spec. Gew. und 20,4° Brix enthielt 6,73 Proc. Zucker und 2,16 Proc. Kalk, so dass auf 1 Aeq. Zucker 2 Aeq. Kalk kommen. Die Mutterlauge der ersten und zweiten Pressen hatten bei 1,0595 spec. Gew. und 14,6° Brix 4,30 Proc. Zucker und 1,06 Proc. Kalk, somit ein Aequivalentverhältniss von Zucker zu Kalk wie 2 : 3. Der untersuchte Rohzucker stammte aus nicht osmosirter Melasse und war aus blank gekochter Füllmasse geschleudert; er enthielt:

Wasser	2,97 Proc.
Zucker	93,80
Schwefelsäure	0,06
Eisenoxyd	0,06
Kalk	0,07
Kali	0,94
Natron	0,18
Chlor	0,26
Organische Substanz	1,72

Somit kommen auf 100 Th. Zucker:

	Im Saccharat	Im saturirten Saccharatsaft	In der Füllmasse	In der Abfalllauge
Schwefelsäure	0,64	0,09	0,09	1,32
Kalk	3,24	1,11	0,20	33,04
Kali	3,12	3,67	3,49	68,72
Natron	0,45	0,42	0,52	9,69
Chlor	0,70	0,71	0,80	13,66
Gesammtasche †	11,32	5,84	4,94	124,67
Organische Substanz	23,27	12,89	4,86	193,83
Durch CO_2 fällbarer CaO	53,40			

† Nach Abzug des durch Kohlensäure fällbaren Kalkes und des kohlensauren Kalkes.

Dieser verhältnissmässig hohe Gehalt des Saccharates und der Füllmasse an organischen Stoffen und Alkalien ist durch die unzureichende Wäsche des Saccharates und der Anwendung bereits osmosirter Melasse erklärlich. Um über die Wirkung einer besseren Wäsche Aufschluss zu erhalten, wurde ein bereits gereinigtes Saccharat aus der zweiten Presse nochmals mit heissem Wasser behandelt. Das Saccharat war aus einer Melasse gewonnen, welche grösstentheils aus Ablauf vom zweiten Produkt bestand mit nur wenig Ablauf des dritten Produktes. Melasse, Rohsaccharat aus den ersten Pressen (I), einmal gewaschenes Saccharat aus den zweiten Pressen (II) und zweimal gewaschenes Saccharat (III) enthielten:

	Melasse	Saccharat I	Saccharat II	Saccharat III
er	22,248	66,379	75,783	78,369
er	53,400	16,451	12,070	11,065
(durch CO_2 fällbar)	—	8,455	7,515	7,172
ensaurer Kalk	—	0,618	0,757	0,950
liches (in verdünnter Salzsäure)	0,011	0,041	0,035	0,022
lsäure	0,006	0,125	0,120	0,161
efelsäure	0,137	0,102	0,073	0,073
oxyd und Phosphorsäure . .	0,028	0,214	0,236	0,228
esia	0,047	0,105	0,101	0,107
. . . .	0,129	0,658	0,404	0,237
. . . .	5,303	1,147	0,344	0,102
n	0,745	0,200	0,068	0,027
. . . .	0,534	0,122	0,039	0,017
rstoff-Aequivalent des Chlors ab	0,120	0,028	0,009	0,004
nische Substanz	17,532	5,411	2,464	1,474
	100,000	100,000	100,000	100,000
†	6,820	2,686	1,411	0,970
nische Substanz	17,532	5,411	2,464	1,474
zucker †	—	8,097	3,875	2,444
er	—	16,451	12,070	11,065
tensubstanz †	—	24,548	15,945	13,509
heitsquotient	68,68	67,02	75,70	81,91

† Nach Abzug des durch Kohlensäure fällbaren Kalkes und des kohlen-
n Kalkes.

Die Untersuchung der saturirten Säfte des Rohsaccharates (Ia) des al (IIa) und 2mal gewaschenen Saccharates (IIIa) ergab:

	Ia	IIa	IIIa
fisches Gewicht bei 17,5° .	1,043	1,030	1,031
Brix bei 17,5° Temperatur .	10,7°	7,58°	7,7°
er	90,214 Proc.	92,907 Proc.	92,771 Proc.
er	7,192	6,225	6,810
efelsäure	0,016	0,008	0,011
oxyd	0,006	0,004	0,004
esia	0,021	0,019	0,023
. . . .	0,121	0,071	0,073
. . . .	0,500	0,175	0,061
n	0,080	0,033	0,015
. . . .	0,056	0,019	0,010
nische Substanz	1,807	0,543	0,224
heitsquotient	73,49	87,76	94,20

von den ersten Pressen ablaufende Mutterlauge (I), die Waschlauge zweiten Pressen (II) und die von der zweiten Wäsche (III) elten:

	I	II	III
Trockensubstanz . .	14,63	4,78	2,54
Zucker	5,58	1,78	1,03
Kalk	1,06	0,37	0,44

Auf 100 Th. Zucker kommen somit:

	In der Melasse	Im Saccharat	Im Saccharatsaft	Im Saccharat	Im Saccharatsaft	Im Saccharat	Im Saccharatsaft
		I	Ia	II	IIa	III	III
Kalk, durch CO_2 fällbar	—	51,40	0,00	62,26	0,00	64,82	0,00
Kohlensaurer Kalk	—	3,76	0,00	6,27	0,00	8,59	0,00
Unlösliches (in verdünnter Salzsäure)	0,02	0,25	0,00	0,29	0,00	0,20	0,00
Kieselsäure	0,01	0,76	0,00	0,99	0,00	1,46	0,00
Schwefelsäure	0,26	0,62	0,22	0,60	0,13	0,66	0,16
Eisenoxyd u. Phosphorsäure	0,05	1,30	0,08	1,96	0,06	2,06	0,06
Magnesia	0,09	0,64	0,29	0,84	0,31	0,97	0,34
Kalk	0,24	4,00	1,68	3,35	1,14	2,14	1,07
Kali	9,93	6,97	6,95	2,85	2,81	0,92	0,90
Natron	1,40	1,22	1,11	0,56	0,53	0,24	0,22
Chlor	1,00	0,74	0,78	0,32	0,31	0,15	0,15
Gesammtasche	12,77	16,33	10,94	11,69	5,22	8,77	2,86
Organische Substanz	32,83	32,89	25,13	20,41	8,72	13,32	3,29
Gesammt-Nichtzucker	45,60	49,22	36,07	32,10	13,94	22,09	6,15
Reinheitsquotient	68,68	67,02	73,49	75,70	87,76	81,91	94,20

Die nochmalige Wäsche des Saccharates hat mithin die Reinheit desselben um etwa 6 Proc. erhöht durch vollständigere Entfernung der löslichen Salze. Bei der Saturation werden mit dem kohlensauren Calcium organische Stoffe, Gyps und Magnesia niedergeschlagen. Bei der Melasseverarbeitung nach dem Substitutionsverfahren ist demnach namentlich auf möglichst vollständige Verdrängung der Mutterlauge zu sehen. Wenn es hierdurch möglich ist, aus Saccharat Scheidesäfte von der Reinheit von 94 zu erzielen (welche ja durch die Filtration über Knochenkohle noch eine weitere wesentliche Reinigung erfahren), so ist anzunehmen, dass die erhaltenen Dicksäfte bezieh. Füllmassen von einer allen Anforderungen genügenden Beschaffenheit sein müssen. Ebenso kann voraussichtlich die Verwendung von so gereinigtem Saccharat zur Scheidung von Rübensäften nur eine Verbesserung derselben bewirken. Allerdings hat die Einführung grösserer Wassermengen bei der Saccharatwäsche auch mancherlei Unannehmlichkeiten und technische Schwierigkeiten im Gefolge, wie Verdünnung der Mutter- und Abfalllauge und die dadurch bedingte Nothwendigkeit, häufiger zur Reduction schreiten zu müssen. Doch erscheinen diese Nachtheile gegenüber den erlangten Vortheilen nur von zurücktretender Bedeutung.

Zur Herstellung von trocknem Melassekalk construirte L. Bodenbender in Bernburg (*D. R. P. Nr. 14,179) einen Mischapparat (Fig. 163 und 164). Derselbe besteht aus einem gusseisernen, auf beiden Seiten durch aufgeschraubte Deckel *C, D* verschlossenen Gehäuse *N*, dessen Inneres die Form zweier parallel neben einander liegender, gleich grosser Cylinder hat, welche sich theilweise durchdringen. Oben befindet sich

eine rechtwinklige Einfallöffnung G, welche durch einen mit einer Anzahl Löcher o versehenen, zum Abnehmen eingerichteten Deckel verschlossen wird. Ihr gegenüber liegt unten die grössere, mit einem Klappdeckel versehene Entleerungsöffnung H. Der aus zwei Theilen bestehende Doppelmantel E und F dient zum Einleiten von Dampf oder Kühlwasser. Die Mitte der beiden Cylinder nehmen die Messerwellen A und B ein, welche durch die Deckel C und D hindurchgehen und gleichzeitig in denselben gelagert sind. Die Axe B wird direkt mittels der Riemscheibe L, die Axe A mittels Zahnradvorgelege in Umdrehung versetzt, und zwar die letztere je nach der Art und Anordnung der angewendeten Mischmesser in gleicher Richtung wie B oder in entgegengesetzter. Bei der ersten Form drehen sich beide Wellen in gleicher Richtung. Beide tragen die gleiche Anzahl einander nahezu gleicher Messer, welche, mit ihren Spitzen den Gehäuseumfang nahezu berührend, eine nach der Bewegungsrichtung zu concave Form haben. Die vorderen Reihen derselben sind behufs

Fig. 163.

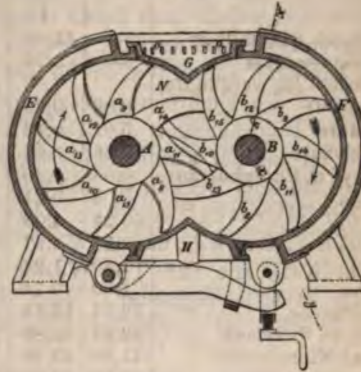
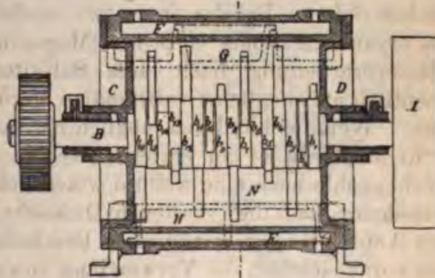


Fig. 164.

Schnitt nach x y.



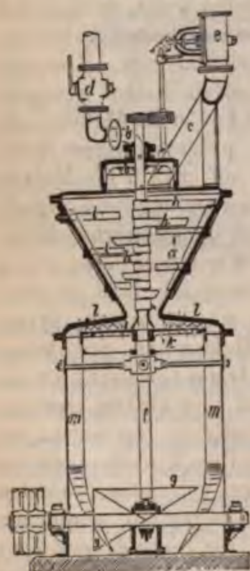
guten Durchmischens der Masse etwas abgeschrägt, und zwar bei den Messern a auf der Axe A nach rechts, bei den Messern b auf der Axe B nach links. Sie sind auf beiden Axen spiralförmig angeordnet, und zwar so, dass sie bei ihrer Umdrehung innerhalb des beiden Cylindern gemeinsamen Raumes nicht auf einander stossen, anderseits so, dass sich ihre Seitenflächen gegenseitig abstreichen. Die Messer der Axe A, welche in gleichen Ebenen mit denen auf der Axe B liegen, sind mit gleichen Zahlen bezeichnet, z. B. a_8 und b_8. Bei der zweiten Anordnung der Messer drehen sich die Axen A und B in verschiedenen Richtungen und mit Umdrehungsgeschwindigkeiten, welche sich wie 4 : 5 verhalten. Die ebenfalls spiralförmig auf den Axen angeordneten Mischmesser haben eine Form, die annähernd den Zähnen

4 : 5 zähniger, mit einander arbeitender Stirnräder entspricht; deren Flächen sind behufs Zertheilung und Mischung der Ma förmig abgeschrägt. Nach Einfüllen der Bestandtheile des zu Melassekalkes wird das Mischwerk in schnelle Umdrehung (bis drehungen die Minute) versetzt und kurze Zeit darauf die Ma Einleiten von Dampf in den Doppelmantel erwärmt. Beim der Reaction, welche man daran erkennt, dass Dampf aus den des oberen Deckels *G* austritt, wird der Dampf abgestellt und de durch Einleiten kalten Wassers in den Doppelmantel abgekühl zeitig wird die Umdrehungsgeschwindigkeit der Wellen *A* u 60 bis 90 Umdrehungen die Minute vermindert. Sobald die beendet ist und der kleinstückige Melassekalk sich gebildet h man den unteren Deckel, so dass sich der Apparat von selbst

Zur Herstellung von plastischem Melassek den nach J. Brandt und G. W. v. Nawrocki (D. R. P. N 85 Th. Kalk mit 125 Th. Wasser gemischt und der heiss 325 Th. Melasse zugesetzt. Nach dem Abkühlen wird die Masse in Schnitzel zerkleinert, welche sich mit Spiritus leicht lassen sollen.

Der Apparat zur ununterbrochenen Hers von Melassekalk von H. Bock v. Wülfingen in (*D. R. P. Nr. 15,245) besteht a Vormischgefäss *a* (Fig. 165), in durch die Rohre *b* die Melasse u die Rohre *c* der Kalk eingeführt w zulaufende Menge Melasse wird d Hahn *d*, das des Kalkes durch ein thätigen Messapparat *e* regulirt. durch den Apparat gehenden Welle ihren Antrieb durch die conischen erhält, sind die Schläger *h* befestig sich zwischen den in den Wä Gefässes *a* fest eingesetzten Arm wegen, wodurch die einlaufende und der Kalk vorgemischt und na auf die mit der Welle *f* fest ve Scheibe *k* gearbeitet werden. Di *k* ist mit Messern besetzt. Eben der Gefässwand über der Scheibe Messer *l* angebracht, welche n Schneiden den auf der Scheibe b Messern entgegenstehen und zwis selben greifen. Das vorgemischte wird zwischen diesen Messern w mischt, zerkleinert und nach dem äusseren Umfang der S gearbeitet, von wo es als fertiger, zerkleinerter Melassekal

Fig. 165.



bfallkanal *m* fällt und den Apparat verlässt. Durch besondere onstruktion des Spurlagers und des Stellzeuges ist man in der Lage, ie Welle *f* mit der auf derselben befestigten Scheibe *k* zu heben nd zu senken, wodurch der senkrechte Abstand der Messer *l* regulirt nd dadurch ein beliebig fein zertheilter Melassekalk hergestellt erden kann.

F. Münch[1]) bespricht das Weinrich'sche Elutionsverfahren (Jahresb. 1880 S. 596). — Nach R. Riedel in Halle (D. R. P. Nr. 12,132) sind, wenn der Melassekalk auf trockenem Wege dargestellt wurde, wie beim Scheibler-Seyferth'schen, Weinrich'schen oder Manoury'schen Verfahren, die einzelnen Melassekalktheilchen von einer mehr oder weniger glasigen Beschaffenheit, die sie für die Auslaugeflüssigkeit nur unvollkommen durchdringlich machte; ausserdem aber war ein die Gesundheit der Arbeiter gefährdender Staub beim nachträglichen trockenen Brechen oder beim Körnen unvermeidlich. Wurde der Melassekalk aber auf nassem Wege dargestellt, wie beim Drevermann'schen Verfahren, so schied sich derselbe als ein so feiner Niederschlag aus, dass ein leichtes Auswaschen durch Decantiren unmöglich oder doch sehr erschwert, und in Folge dessen die Anwendung von Filterpressen zu seiner Auslaugung nothwendig wurde. Sein neues Verfahren soll den Melassekalk in einer Form herstellen, in der er für die Auslaugeflüssigkeit leicht durchdringlich ist, den Staub beim Körnen vermeiden und dabei ein grobes Korn erzeugen, welches sich in der Auswaschflüssigkeit schnell und vollständig zu Boden senkt, so dass sich diese Melassekalke binnen zwei Stunden durch wiederholtes Aufrühren mit verdünntem Spiritus und demnächstiges Absetzenlassen, Abziehen und Erneuern des Spiritus zu einem für die Zuckerfabrikation genügenden Grad von Reinheit auswaschen lassen. Riedel stellt Melassekalk durch inniges Vermischen von frischgelöschtem, pulverförmigen Kalkhydrat aus ungefähr 1 Th. gut gebranntem Kalk mit etwa 2 Th. Melasse dar. Diese Mischung erfolgt unter mässiger Erwärmung und ergiebt einen bei einer Temperatur von etwa 80° ziemlich dünnflüssigen, durchaus gleichförmigen Melassekalk, der, wenn man ihn erkalten liesse, völlig erstarren würde. Den so fertig gebildeten Melassekalk lässt er demnächst zwar abkühlen, indessen nur bis zu einer mässig dicken, syrupartigen Consistenz, die für den so dargestellten Melassekalk gewöhnlich bei einer Temperatur von 25 bis 30° eintritt. Dann vermischt er ihn durch vorsichtiges Zusammenrühren mit der Hand oder mittels eines geeigneten Knetwerkes mit ungefähr 1 Th. hochgradigem, am besten 85- bis 90procentigen Spiritus. Statt des reinen Spiritus können auch von früheren Operationen herrührende spirituöse Laugen von entsprechendem Weingeistgehalt und selbst andere neutrale Flüssigkeiten genommen werden, vorausgesetzt, dass sie sich bezüglich ihres Lösungsvermögens für Zuckerkalk und die ihn in der Melasse begleitenden Salze ähnlich

1) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 188 1 p. 44.

Löchern von verschiedener Form, mit oder ohne künstlichen
durch eine Spritze oder durch eine Strahlpumpe eingef
Man kann auch den Melassekalk in einem dicken Strahl
dem Spiritus selbst schnell rotirende Scheibe fliessen lassen
der Melassekalk, da ihm keine Zeit zum Erstarren gelasse
vertheiltem Zustande in die Masse des Spiritus hinein al
wird. Ist die Vertheilung eine genügend feine und der S
genug, so erstarren die Melassekalk-Fäden, -Tropfen ode
feinen strahlen-, nudel- oder schrotartigen Gebilden, ehe si
oder die Wandungen des mit Spiritus gefüllten Gefässes be
behalten dann diese Form, wenn sie auch vielfach zerbrech
den Melassekalk gleich nach seiner Erzeugung in noch von d
her flüssigem Zustande zu verwenden, kann man den Melas
liebiger Menge auch in Vorrath darstellen, ihn zu Blöcken ers
und diese nachträglich bei gelinder Wärme wieder schmelz
geschmolzene Melassekalk wird dann auf die geeignete Te
bracht und in dickflüssigem Zustande mit Spiritus versetzt

Die in den Elutionsanlagen aus den mit Spiritus si
Gefässen, wie Mischgefässen, Elutoren, Druckgefässen u. d
chende Luft enthält ziemlich bedeutende Mengen von S
welcher sich wegen seiner Leichtflüssigkeit in der Luft a
Bei dem beständigen Füllen und Entleeren obengenannter
naturgemäss durch die beständige Luftcirkulation eine nic
schätzende Menge von Spiritus durch die Luft entführt. Di
verlust bedingt den Hauptverlust der Elutionsanlagen an je
Zur Wiedergewinnung dieses Spiritus mischt
(*D. R. P. Nr. 13,305) diese Alkohl haltige Luft mit Wass
führt das Gemisch in Kühler.

H. Bodenbender[1]) bespricht das Auftreten v

fahren (Jahresb. 1880 S. 597) dargestellten Zuckerkalkes angeben, wenn nicht besondere, nicht zu dem Verfahren gehörige Operationen vorgenommen werden. Es ist ihm unerfindlich, wie man durch Behandlung mit Spiritus aus einer chemischen Verbindung, oder einem Gemenge von Melasse und Aetzkalk, oder Kalkhydrat, einen Zuckerkalk mit (nach dem Saturiren) z. B. nur 0,09 oder 0,095 Thl. Kalk auf 100 Thl. Zucker [1]) darzustellen vermag, wenn nicht durch besondere Behandlung eine Umsetzung der Kalk- in Alkalisalze vorgenommen wird. Die Thatsache, das die Zuckerfabrik Bockenem auf 100 Thl. Zucker des Zuckerkalks die grosse Menge von 7,84 Thl. Alkalien enthält, spricht für die Richtigkeit dieser Ansicht. Auch die von der Zuckerfabrik Trotha veröffentlichten Zahlen zeigen neben sehr wenig Kalk, 0,03 auf 100 Thl. Zucker nach der Saturation, die grosse Menge von 5,1 Thl. Alkalien. Vorausgesetzt, dass Elution, wie deren Modifikationen, in der Auslaugung des auf irgend eine Weise, einerlei ob unter Anwendung von Kalk oder Kalkhydrat, dargestellten, Melassekalk genannten, Präparats mittels Spiritus von 35 Proc. Alkoholgehalt besteht, so kranken Zahlen, wie die soeben angeführten, an innerer Unwahrscheinlichkeit, auch selbst dann, wenn, wie bei dem Manoury'schen Verfahren, die Melasse vor ihrer Umwandlung in Melassekalk mit mehr oder weniger Soda oder Potasche oder irgend einer alkalischen Form der Alkalisalze versetzt wird. Für die sog. Fällungverfahren (Drevermann, Sostmann) gilt ganz dasselbe. Wie auch sollte es anders sein, da die Melasse stickstoffhaltige (Asparaginsäure, Glutaminsäure) wie stickstofffreie organische Säuren (Pectinsäure und deren Derivate) und mehr oder weniger indifferente organische Stoffe enthält, welche mit Kalk Verbindungen eingehen, deren Löslichkeit in dünnem Spiritus mindestens keine grössere ist, als die des basischen Kalksaccharats. Man müsste, um diese Kalksalze vollständig zu entfernen, den unreinen Zuckerkalk so lange auswaschen, bis mit diesen Salzen auch der Zuckerkalk selbst vollständig in Lösung geführt wäre, oder man müsste den gereinigten Zuckerkalk zerlegen, wieder in Melasse- bez. Zuckerkalk umwandeln, auslaugen u. s. f., d. h. fractionirte Auswaschungen oder Fällungen vornehmen. Beides ist für die Praxis, mit Rücksicht auf die dadurch bewirkten ungeheuren Zuckerverluste, unausführbar. Auch ein Zusatz von Soda oder Potasche und dergl. zu der Melasse, vor deren Umwandlung in Melassekalk, kann an dieser Sache wenig oder nichts ändern. Zwar enthalten alle Melassen mehr oder weniger geringe Mengen von Kalksalzen, die sich mit Alkalicarbonat in Kalkcarbonat und ein lösliches Alkalisalz umsetzen; da aber nach dem Zusatz von Alkalicarbonat die Melasse mittels Kalk in Melassekalk verwandelt und dieser durch Spiritus ausgelaugt werden soll, so ist begreiflich, dass alle Bedingungen erfüllt sind, welche ein Verbleiben der schwer löslichen Kalksalze im Zuckerkalk zur Folge haben; und thatsächlich ist dem so. Melasse, ohne Soda in Melassekalk verwandelt und mit

1) Deutsche Zuckerindustrie 1880 p. 1430.

35procentigem Spiritus ausgelaugt, ergab einen Zuckerkalk, der, saturirt, auf 100 Thl. Zucker 3,65 Thl. Kalkcarbonat bei der Analyse zeigte, gegen 3,35 bei Anwendung von 3,5 und 8 Proc. Soda. Selbstredend war die Melasse, welche zu diesen wie allen hier in Betracht kommenden Versuchen verwendet wurde, frische, nicht einer Elutionsfabrik entnommene und nur Spuren von Kalksalzen enthaltende. Wohl aber wirkte die Soda bis zu einer gewissen Grenze günstig auf solche organische Stoffe, die mit Kalk keine in Spiritus schwer löslichen Verbindungen einzugehen vermögen, deren Löslichkeit in diesem Spiritus dagegen durch die Gegenwart des Alkalis vermehrt wird. Während für Melassekalk, ohne Sodazusatz ausgelaugt, auf je 100 Thl. des daraus gewonnenen Zuckerkalkes 4,78 Thl. organische Stoffe entfielen, waren bei Anwendung von 3,5 bez. 8 Proc. Soda nur 2,97 bez. 3,08 Proc. derselben vorhanden; die Steigerung der Soda von 3,5 auf 8 Proc. war mithin ohne jede Wirkung, ein Beweis dafür, dass auch hier eine Grenze für die in alkalischen alkoholischen Flüssigkeiten löslichen Substanzen existirt. Die Frage über den durch die grosse Löslichkeit des Rohrzucker-Natrons oder der Doppelverbindung Rohrzucker-Natron-Kalk bei Anwendung von Soda entstehenden Zuckerverlust wird unerörtert gelassen. Bei weitern Versuchen wurde der Melassekalk aus einer frischen Melasse der Zuckerfabrik Nordgermersleben, die auf 100 Thl. Trockensubstanz nur 0,19 Thl. Kalkcarbonat bei der Analyse ergab, dargestellt und zwar:

a) nach Seyferth's Methode, — 25 Proc. Aetzkalk der Melasse;
b) nach Manoury's Methode, — 100 Proc. Kalk (als Hydrat) der Melasse; das nicht gebundene Kalkhydrat abgesiebt;
c) nach der Methode Eissfeldt's — 25 Proc. der Melasse in statu nascendi der Hydratirung neben viel Wasser;
d) ist ein durch Fällung eines Gemisches von Melasse und so viel Kalk als Hydrat, dass basisches Kalksaccharat entstehen kann, mittelst Weingeist von 65 Proc. und Auswaschen mittels 35procentigen, dargestellter Zuckerkalk.

Nach der Saturation enthielten 100 Theile Trockensubstanz:

	a.	b.	c.	d.
Rohrzucker	88,90	88,71	89,35	87,14
Alkali-Asche	0,72	1,28	1,04	2,10
Kalk-Asche	3,21	3,10	3,25	3,19
Organische Nichtzuckerstoffe	7,17	6,91	6,36	7,57

Die reinen Zuckerkalke wurden mittels Kohlensäure zerlegt, die vom ausgeschiedenen kohlensauren Kalk abfiltrirten, von Aetzkalk vollständig befreiten Flüssigkeiten zur Füllmasseconsistenz eingedickt und gewichtsanalytisch nach der bekannten für Füllmasse und Zucker üblichen Methode untersucht; die Aschen sind durch direktes Einäschern, ohne Schwefelsäure ermittelt. Nach Bodenbender besteht die einzige Möglichkeit, die Kalksalze des Zuckerkalkes in Alkalisalze zu verwandeln darin, dass man dem fertigen, vom Alkohol befreiten oder zu befreienden Zuckerkalk, soviel freies oder kohlensaures Alkali zusetzt,

dass eine Umsetzung beider stattfindet; freilich erreicht man damit auch nur die Umsetzung, denn an Stelle des Kalkes tritt das Alkali und bildet ein im Wasser lösliches Salz; die Analyse eines so behandelten Zuckerkalkes lässt aber kein Kalksalz erkennen, sondern nur Alkalisalz und das Gespenst „Kalksalz“ ist verhüllt. Rationell ist ein solches Verfahren nicht, da die Alkalisalze auf die Krystallisation des Zuckers viel nachtheiliger wirken, als die Kalksalze und ferner ein Theil dieser Alkalisalze dadurch, dass im Laufe der Fabrikation wiederum Melasse gewonnen und diese Melasse wiederum in Melassekalk verwandelt werden muss, in Kalksalze umgesetzt wird, die dann von neuem in Alkalisalze verwandelt werden müssen. Die weitere Frage, ob durch Einschaltung des Elutionsprocesses gewisse Substanzen eine Anhäufung erfahren, ist noch nicht so vollkommen klar gelegt, wie dies erwünscht sein möchte. Bei Verarbeitung normaler Melassen, d. h. von guten reifen Rüben abstammender, auf Rohzucker, ist die Frage zu verneinen, wenigstens kann Bodenbender gestützt auf einen nun fünfjährigen Betrieb, in welchem nicht allein die eigene, sondern eine grosse Menge zugekaufter Melasse verarbeitet wurde, mit aller Bestimmtheit behaupten, dass die Zusammensetzung der Melasse sich durchaus nicht geändert, der Einfluss des Zuckerkalkes auf die Beschaffenheit der Säfte und Füllmassen ein allmählich günstigerer und eine Anhäufung von Kalksalzen in keiner Weise zu erkennen war. Letztere lässt er täglich in einer Durchschnittsprobe des Dicksaftes bestimmen und da ergab die Analyse desselben im Betriebsjahr 1877—78 = 0,43, 1878—79 = 0,27, 1879—80 = 0,26, 1880—81 = 0,19 Theile Aetzkalk in 100 Theilen Trockensubstanz. Ganz dasselbe gilt für die Melasse. In andern Fabriken hat man eine Anhäufung gewisser Stoffe beobachtet; in wie weit dies in einer vielleicht nicht genügenden Auslaugung des Melassekalkes, oder in der Natur der Melasse selbst begründet ist, ist um so weniger zu ermessen, als unsere Kenntnisse der einzelnen organischen Substanzen der Melasse mehr als mangelhaft zu nennen sind. Gewiss ist es nicht unmöglich, dass Melassen von z. B. unreifen, an organischem Nichtzucker reichen Rüben existiren können, welche Stoffe enthalten, die mit Kalk in Spiritus schwer lösliche Verbindungen eingehen, oder solche organische Substanzen, die, in Folge zu starken Wasserentzugs bei Darstellung des porösen Melassekalkes, schwer oder nicht löslich in 35er Spiritus sind. Die neueste Methode der Melassekalkdarstellung des Dr. Eissfeldt zu Schladen schliesst die sämmtlichen Fehler aus, welche allen bis dahin bekannt gewordenen, die Fällungsverfahren nicht ausgenommen, für Melassen im obigen Sinne innewohnten. Ohne die Melasse zu erwärmen oder eine nennenswerthe Reaction eintreten zu lassen, wird, unter Anwendung von nicht mehr Kalk als zur Bildung des dreibasischen Saccharates nöthig ist, eine Masse dargestellt, in welcher der Zucker chemisch mit dem Kalk verbunden und alle organischen Nichtzuckerstoffe durch die Reichhaltigkeit des Präparates an Wasser, in einem Zustande enthalten sind, in dem sie die grösste Löslichkeit in 35—40procentigem Spiritus besitzen. Beweis für die Richtigkeit

dieser Behauptung ist die Thatsache, dass der nach dieser Methode dargestellte Zuckerkalk einen Saft lieferte, der für sich ohne Einwurf und über nur ganz geringe Mengen Knochenkohle filtrirt, sich leicht auf Korn im Vacuum verkochen liess. Der saturirte Saft zeigte einen Quotienten von 92,51 und enthielt auf 100 Theile Zucker 1,07 Kali, 1,2 Kalk und 5,82 organische Stoffe; die auf Korn gekochte Füllmasse bestand aus:

Zucker	82,00 Proc.
Gesammt-Asche	3,14
Organische Stoffe	3,63
Wasser	11,23

Die Zuckerverluste stellten sich auf 3,16 Proc. der Melasse oder 6,32 des Zuckers. Auch die Fällungsmethoden vermögen keinen reineren Zuckerkalk zu liefern als die bis jetzt in die Praxis übergegangenen Elutionsverfahren. Wenn die Fällungsverfahren vortheilhaft sein sollen, so muss die Ausscheidung des basischen Kalksaccharates vermittels starken Weingeistes bewirkt werden; geschieht dies nicht, so wachsen die Zuckerverluste zu einer Höhe an, dass das Verfahren unpraktisch wird.

Die Einwirkung des Chlorcalciums auf Melasse bespricht E. Kuthe[1]). Bei einer Reihe von Elutionsversuchen, die er nach den verschiedenen Verfahren angestellt hat, ist er zu ähnlichen Resultaten wie Bodenbender gekommen und hat gefunden, dass trotz noch so langem Auswaschen des Zuckerkalkes stets 8 bis 10 Theile organische Substanzen auf 100 Theile Zucker zurückbleiben. Diese bestehen zum Theil aus organischsauren Kalksalzen (Glutaminsäure, Asparaginsäure u. dgl.). Während Manoury die Ausscheidung derselben aus dem Zuckerkalke durch Ueberführung in leichter lösliche Verbindungen versuchte, hat neuerdings Gundermann nach dem angemeldeten Patentgesuche dies auf entgegengesetzte Weise zu erreichen gesucht, was demselben auch zum Theil gelungen ist. Gundermann geht von der Ansicht aus, dass die schwer löslichen organischen Kalksalze vor der Fällung des Zuckerkalkes aus der Melasse zu entfernen sind, und erreicht dies dadurch, dass die organischen Säuren, welche bekanntlich zumeist als Alkalisalze in der Melasse enthalten sind, durch Chlorcalcium in deren Kalksalze übergeführt und in Verbindung mit kohlensaurem Kalk in hochgrädigem Alkohol gefällt werden. Schon im Jahre 1850 studirte Michaelis[1]) die Einwirkung des Chlorcalciums auf Rübensäfte und kam bei seinen Untersuchungen zu dem Resultate, dass das Chlorcalcium bei der Scheidung zu dem Safte zugesetzt eine höchst günstige Wirkung auf die Reinheit der Säfte ausübe, dies damit begründend, dass die bei der Scheidung entstehenden freien Aetzalkalien durch das Chlorcalcium in Chloralkalien übergeführt würden, welche letztere die Krystallisation des Zuckers nicht hinderten, und dass bei der nach der Scheidung folgenden Saturation pflanzensaure Kalksalze gefällt würden, welche bei

1) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 731.

der gewöhnlichen Scheidung in Lösung blieben. Seitdem ist das Chlorcalcium hin und wieder bei der Scheidung angewendet, immer aber wieder verworfen, weil dadurch Nichtzuckerstoffe in den Saft gebracht wurden, welche wieder zur Melassebildung beitrugen. Gundermann umgeht dieses dadurch, dass er die gebildeten Chloralkalien durch die Elution in die Laugen übergehen lässt. Dass eine Umsetzung der organischen Alkalisalze mit Chlorcalcium im Rübensafte stattfindet, hat Michaelis nachgewiesen. Es ist demnach auch anzunehmen, dass das Chlorcalcium die gleiche Wirkung in der Melasse ausübt. Um dies jedoch nachzuweisen, wurde folgender indirekte Weg eingeschlagen. Findet eine Umsetzung statt, so müssen nach der Einwirkung des Chlorcalciums auf Melasse die gebildeten organischen Kalksalze durch hochgrädigen Alkohol bei gleichzeitiger Entfernung des Zuckers zum grossen Theil gefällt werden, da dieselben in hochgrädigem zuckerfreien Alkohol fast unlöslich sind, während die gebildeten Chloralkalien in Lösung bleiben. Fände keine Einwirkung statt, so würde das gesammte auch in hochgrädigem Alkohol leicht lösliche Chlorcalcium mit in die Laugen übergehen, woselbst es dann leicht nachzuweisen wäre. Demzufolge wurden zwei Parallelversuche angestellt, der erste mit Zusatz von Chlorcalcium, der zweite ohne solchen. Die zu den Versuchen verwandte Melasse hatte folgende Zusammensetzung:

Zucker . .	52,75 Proc.			
Wasser . .	17,26 „			
Asche . .	13,08 „	davon	kohlensaures Kali .	7,20 Proc.
			kohlensaures Natron	2,15
			Chlorkalium . . .	2,42
			schwefelsaures Kali .	0,73
Organisches	16,91 „			

100 Grm. Melasse wurden in einer 500 Kubikcentim. haltenden Flasche mit 200 Kubikcentim. Alkohol 60° Tr. gemischt, worin 8 Grm. reines geglühtes Chlorcalcium aufgelöst waren. Die 7,20 Grm. K_2CO_3 und 2,15 Grm. Na_2CO_3, welche bei der Analyse in der Asche der Melasse gefunden sind, wurden als von organischen Alkalisalzen herrührend angenommen (auf die Salpetersäure und Kohlensäure wurde keine Rücksicht genommen). Nach $^1/_4$stündigem Schütteln der alkoholischen Chorcalcium-Melasseauflösung, wobei ein grauer voluminöser Niederschlag entstand, wurden unter Umrühren 33 Grm. fein gepulverter Aetzkalk hinzugesetzt, welcher 80 Proc. CaO, nach Scheibler's Methode bestimmt, enthielt. Die Kalkmenge ist so berechnet, dass auf 1 Molekül Zucker eine Kleinigkeit über 3 Moleküle Kalk vorhanden sind. Nach dem Kalkzusatze wurde die Flasche mit einem Korke dicht verschlossen eine Zeit lang kräftig geschüttelt. Nach 16stündiger Einwirkung wurde der abgeschiedene Brei von der Lauge mittels einer Filterpresse abfiltrirt, und mit Alkohol von 60° ausgewaschen. Die gewonnene Flüssigkeit enthielt 0,49 Grm. Zucker, 0,8 Grm. Kalk und 5,79 Grm. Chlor. Es ist demnach fast alles Chlorcalcium umgesetzt. Um eine grössere Menge des

Niederschlages, der bei der Einwirkung von Chlorcalcium auf Melasse in alkoholischer Lösung entsteht, darzustellen, wurden 25 Kilogrm. Melasse mit 2 Kilogrm. Chlorcalcium und so viel Alkohol versetzt, dass die Mischung 50 Liter mit 60° Alkohol betrug. Dabei entstand ein graubrauner Niederschlag, der sich nach längerem Stehen zu Boden setzte. Die klare alkoholische Melasselösung wurde abgesondert, der Schlamm in die oben beschriebene Presse gedrückt und mit 60° Alkohol so lange nachgewaschen, bis nur noch geringe Spuren Zucker in dem Ablaufspiritus zu finden waren. Da der Niederschlag eine sehr schleimige Beschaffenheit hat und deshalb das Auswaschen mit Schwierigkeiten verknüpft ist, ist es rathsamer, den abgepressten Schlamm nochmals in 60° Alkohol zu suspendiren und nochmals abzupressen. Das Auswaschen wird dadurch um vieles erleichtert. Der dunkelbraune ausgewaschene Schlamm, unter dem Exsiccator zu einer graubraunen Masse getrocknet, ergab 255 Grm., also etwa 1 Proc. der Melasse. Der Niederschlag enthielt:

Wasser	0,80 Proc.
Zucker	0,76
kohlensauren Kalk	30,35
schwefelsauren Kalk	3,60
in Salzsäure Unlösliches	2,80
organische Kalksalze	61,69

Chlor war nur in geringen Mengen vorhanden und wurde quantitativ nicht bestimmt. 100 Grm. des Niederschlages wurden in 2 Liter Wasser suspendirt, worin sich ein Theil desselben zu einer intensiv braunen Flüssigkeit löste, und mit Essigsäure unter gelindem Erwärmen so lange behandelt, bis die Lösung auch nach längerer Zeit deutlich sauer reagirte. Der in Essigsäure ungelöste Rückstand wurde auf einem Filter gesammelt und mit essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit vollständig farblos war. Der Rückstand sah feucht tief schwarz, unter dem Exsiccator getrocknet graublau aus. Er war in Salzsäure wie concentrirter Essigsäure unlöslich. In Natronlauge löste sich ein geringer Theil zu einer bräunlichen Flüssigkeit auf. Eine Veraschung ergab 90 Proc. Asche, die aus den in der Melasse enthaltenen mechanischen Verunreinigungen stammte. Der im Rückstande enthaltene schwarze Körper konnte leider wegen Mangel an Material nicht näher untersucht werden. Die Unlöslichkeit desselben in Säuren und die Löslichkeit in Alkalien scheint auf den von Sostmann näher untersuchten Rübenfarbstoff hinzuweisen. Das intensiv schwarzbraune Filtrat wurde mit Ammoniak genau neutralisirt und mit essigsaurem Blei im kleinen Ueberschuss versetzt. Es entstand ein kräftiger Niederschlag von schmutzigbrauner Farbe, der abfiltrirt und mit ausgekochtem Wasser nachgewaschen wurde, bis das Waschwasser keine Bleireaction zeigte. Der Niederschlag wurde in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und in dem vom Schwefelblei getrennten dunkelbraunen Filtrat der Schwefelwasserstoff durch gelindes Erwärmen verjagt. Durch Salzsäure entstand kein Niederschlag. Parapectin, Pectin- und Parapectin-

säure, sowie Melassensäure (?) waren also nicht vorhanden. Ammoniak, Chlorammonium und Chlorcalcium gaben einen geringen Niederschlag, der abfiltrirt und mit wenig Wasser nachgewaschen wurde. Es konnte in demselben nur Gyps nachgewiesen werden, während die Prüfung auf Weinsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure keine Reactionen gab. In dem Filtrat gab das doppelte Volumen 95⁰ Alkohol einen starken schmutzigbraunen Niederschlag, der sich als citronensaurer Kalk erwies. Das vom citronensauren Kalk getrennte Filtrat wurde nochmals mit 95⁰ Alkohol gefällt und der schmutzigbraune Niederschlag mit 50⁰ Alkohol ausgewaschen. Nach Bittmann kann dieser Niederschlag bestehen aus Bernstein-, Aepfel-, Glucin- und Apoglucinsäure. Die Bernstein- und Aepfelsäure waren nicht nachweisbar, jedoch auch die für Glucin- und Apoglucinsäure angegebenen Reactionen traten nicht ein. Mit concentrirter Salzsäure $^1/_4$ Stunde gekocht, enstanden keine braunen Flocken von Ulminsäure, erst nach zwölfstündiger Einwirkung traten wenig braune Flocken auf. Auch alkalische Kupferlösung wurde beim Kochen nicht reducirt. Zur näheren Untersuchung des Niederschlages wurde derselbe in 40⁰ Alkohol suspendirt und längere Zeit geschüttelt. Ein Theil des Niederschlages löste sich zu einer braunen Flüssigkeit auf, während eine fast schwarze Masse ungelöst blieb. Dieselbe wurde mehrmals mit 40⁰ Alkohol ausgewaschen, dann in Wasser gelöst, stark mit Essigsäure angesäuert und mit neutralem essigsaurem Blei behandelt. Es fiel ein dunkelbraunes Bleisalz aus, das zuerst mit essigsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem destillirten Wasser ausgewaschen wurde, bis das Wasser keine Bleireaction gab. Mit Schwefelwasserstoff zerlegt und vom Schwefelblei abfiltrirt, wurde eine braune, stark sauer reagirende Flüssigkeit erhalten. Zur Reindarstellung dieser Säure wurde sie nochmals mit essigsaurem Blei in stark essigsaurer Lösung gefällt, ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff das Bleisalz zersetzt. Die nähere Untersuchung dieser Substanz ergab eine organische Säure, die in manchen Reactionen Aehnlichkeit mit der von Mulder und Reichardt beschriebenen Apoglucinsäure hat.

Fortgesetzte Versuche ergaben, dass die organischen Bestandtheile des bei der Einwirkung von Chlorcalcium auf Melasse in alkoholischer Lösung entstehenden Niederschlages grösstentheils aus organischen Säuren bestehen, deren Kalksalze in Alkohol schwer löslich sind, und zwar aus Citronensäure, einer der Apoglucinsäure ähnlichen Säure, einer der Glucinsäure ähnlichen und Amidosäuren (Glutaminsäure u. dgl.). Durch Chlorcalcium werden somit die in der Melasse enthaltenen freien und kohlensauren Alkalien sofort zu deren Chlorverbindungen und freiem Aetzkalk nebst kohlensaurem Kalk umgesetzt. Der Kalk verbindet sich mit den gebildeten organischen Kalksalzen zu basischen Verbindungen, welche mit dem kohlensauren Kalk zum Theil ausfallen. Ein Theil des gebildeten Aetzkalkes bleibt jedoch in Lösung, wie folgender Versuch beweist. Wird nämlich die vom Chlorcalcium-Niederschlage abfiltrirte klare alkoholische Melasselösung mit Kohlensäure behandelt, so

fällt ein dunkelgrauer Niederschlag aus, der sich nach längerer Saturation wieder löst. Dieser Niederschlag beträgt ungefähr 0,7 Proc. der Melasse. Getrocknet sieht er gelblichweiss aus, löst sich zum Theil in Wasser zu einer braunen Flüssigkeit und besteht neben geringen Mengen von Zucker und schwefelsaurem Kalk aus etwa 40 Proc. kohlensauren und 60 Proc. organischsauren Kalksalzen. Der kohlensaure Kalk bringt also eine Menge organische Kalksalze mit zur Fällung, die durch den Zucker in Lösung gehalten waren und erst nach der Fällung desselben mit ausfallen und so den Zuckerkalk verunreinigen. Um die Wirkung durch Fällung des kohlensauren Kalkes zu erhöhen, setzt Gundermann ausser dem Chlorcalcium noch Aetzkalk zur Melasse hinzu, der bei der Fällung mit Kohlensäure eine Menge organische Kalksalze mit niederreisst. Bei einem Versuche, welcher nach der von Gundermann angegebenen Vorschrift ausgeführt und wobei 6 Proc. Chlorcalcium und 2 Proc. Kalk zu einer 60gräd. alkoholischen Melasselösung hinzugesetzt wurden, erhielt man nach der Saturation einen braunen, etwas schleimigen Niederschlag, der ausgewaschen und unter dem Exsiccator getrocknet 8 Proc. der Melasse ausmachte. Dieser bestand auf die angewandte Melasse berechnet aus:

kohlensaurem Kalk	4,53 Proc.
schwefelsaurem Kalk	0,31
in Salzsäure Unlöslichem . .	0,09
organischen Kalksalzen . . .	3,07

Es sind demnach durch die Vorreinigung der Melasse ungefähr 3 Proc. oder auf den Zucker der Melasse berechnet 6 Proc. organische Kalksalze entfernt, und zwar solche organische Kalksalze, die in Alkohol naturgemäss am schwerlöslichsten sind und daher im Zuckerkalke ohne diese Reinigung zurückbleiben. Dass diese Ansicht durch die Praxis bestätigt wird, erhellt daraus, dass aus einer nach Gundermann's Vorschrift gereinigten Melasse mit dem sogen. Fällungsverfahren bei 10 Proc. Zuckerverlust ein Zuckerkalk erzielt wurde, dessen Füllmasse einen Quotienten von 97,5 hatte und die Helligkeit einer Melisfüllmasse besass.

Ueber ein neues Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus Melasse berichtet A. v. Wachtel [1]). Von einer Melasse folgender Zusammensetzung:

Polarisation	51,60 Proc.
Wasser	20,30
Asche	9,65
Fremde organische Stoffe . .	18,45
Quotient	64,75

wurden 100 Grm. mit 66 Grm. reinem Kalk, dann mit 200 Kubikcentim. Spiritus von 45° Tr. gemischt, wie Seyferth (Jahresb. 1879 S. 756)

1) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. 219.

sechsstündiger Reaction wurde die klare Lauge — 0,3 Proc., so dass also bei diesem Verfahren geschlossen sind. Der abgeschiedene Zuckerkalk Thonplatten gelegt und durch öfteres Wenden desmöglichst vollständig entfernt. Das erhaltene sehr enthielt 27,25 Proc. Polarisation und 15,13, Proc. Zuckerkalk wurde gesammelt, mit 50 Kubikcentim. um dessen strengflüssige Consistenz zu beheben, und mit versetzt. Diese letztere Substanz erleichtert und verdie Saturation, indem die sonst bei Zuckerkalken Zähflüssigkeit der Masse, hervorgerufen durch eine Doppeldes kohlensauren Kalkes mit dem basischen Zuckerkalk, wird, welche bei gewöhnlicher Saturation eine starke Verdesselben bedingen. Die Wirkung des Magnesiacarbonates dadurch, dass der Aetzkalk des Zuckerkalkes mit dem-Kalkcarbonat und Magnesia bildet, welche letztere nach den chungen von Ehrmann mit Rohzucker sich nicht verbindet, somit frei wird. Die freigewordene Magnesia wird durch säure wieder in Carbonat verwandelt, der Process beginnt neuem und wiederholt sich so oft, bis die Saturation beendet Nach der Saturation wurde filtrirt, der Niederschlag nicht auswaschen, das Filtrat auf 100 Kubikcentim. gebracht. Die Analyse gab:

56,46	Proc.	Trockensubstanz
44,20	„	Polarisation
78,3	„	Quotient
0,092	„	Alkalinität.

Von der Flüssigkeit wurden 80 Kubikcentim. nochmals mit 24 Grm. etzkalk und 160 Kubikcentim. Alkohol behandelt. Die klare Lauge igte nun 0,75 Proc. Polarisation und 6,37 Proc. Trockensubstanz. er jetzt körnige Zuckerkalk hatte 33,6 Proc. Polarisation und 7,88 Proc. Alkalinität. Nach der Saturation und Filtration zeigte der aft nach dem Eindampfen:

39,51	Proc.	Saccharimeter
37,60	„	Polarisation
0,038	„	Alkalinität
96,2	„	Quotient.

Das Resultat einer zweimaligen Reinigung des Zuckerkalkes ist so ein ausserordentlich günstiges in Bezug auf den Quotienten des ndproduktes. Auf dem beschriebenen Wege sind die Verluste durch augen geringer als mit dem gewöhnlichen Verfahren, hingegen Verluste rch bedeutendere Schlammmengen grösser, auch ist der Reinigungsfolg so gross, dass man annehmen kann, dadurch die vermehrten Kosten decken, in so weit von Laboratiumsversuchen Schlüsse für die Praxis ziehen erlaubt ist. Der Spiritusverbrauch liesse sich noch dadurch

reduciren, dass man die alkoholische Lauge der zweiten Reinigung
wieder zum Mischen mit Melasse verwendet.

C. Scheibler in Berlin (D. R. P. Nr. 15,385) empfieh
Verarbeitung der Melasse mittels Strontian. Ei
sprechendes Verfahren wurde bereits 1849 Dubrunfaut pat
Stammer's Versuche[1]) darüber fielen nicht günstig aus, wä
eine Fabrik in Dessau Strontianit mit Erfolg anwandte[2]) (vgl. J
bericht 1879 S. 747). Trägt man nun nach Scheibler[3]) in
siedende 15procentige Zuckerlösung allmählich Krystalle von Stro
hydrat, $Sr(OH)_2.8H_2O$ ein, so lösen sich dieselben, dann entste
Niederschlag, welcher auf 1 Mol. Zucker 2 Mol. Strontian enthä
bei Verwendung von 3 Mol. Strontiumhydrat die Fällung ihr Ma
erreicht. Verwendet man statt des reinen Zuckers gewöhnliche M
so entsteht der Niederschlag viel langsamer und man muss mind
3 Mol. Strontian, oder besser noch mehr aufwenden, um eine der
nach lohnende Ausscheidung des Saccharats zu erzielen. Man m
mit zur Herbeiführung einer vollständigen Zuckerfällung mit eine
deutenden Ueberschuss von Strontiumhydrat arbeiten, so dass
dem gefällten Saccharat noch eine mit dem Fällungsmittel meh
weniger gesättigte Nichtzucker-Mutterlauge entsteht. Hieraus e
sich die Regel, dass man nicht mit unnöthig verdünnten Melasselös
arbeiten soll, weil diese zur Erzielung einer gesättigten Mutte
mehr Strontian erfordern würden, als concentrirte Melasselösungen
diesbezüglichen Versuchen diente eine Melasse von folgender Zusa
setzung:

Zucker (nach Polarisation)		50,20 Proc.
Nichtzucker	Asche	10,21 „
	organischer	20,09 „
Wasser		19,50 „
		100,00 Proc.

Die einzelnen Versuche wurden nun so ausgeführt, dass die S
tiankrystalle zunächst in einem Kochkolben in heissem Wasser
und dann 51,9 Grm. Melasse mit so viel Wasser zugesetzt wurden,
das Gesammtvolum 200 Kubikcentim. betrug. Alsdann wurde 15 Mi
lang gekocht und das ausgeschiedene Strontiumsaccharat kochend
abfiltrirt. Zum Auswaschen wurden jedesmal 25 Kubikcentim.
heissen, nahezu gesättigten Strontianlösung verwendet. Die Fi
waren völlig klar, es war also das Saccharat vom Filter ohne V
zurückgehalten. Die abfiltrirten Niederschläge wurden darauf ver
in den Kolben, worin die Fällung geschehen war zurückgespült un
dann mit Kohlensäure zerlegt. Demnächst wurde der kohlen

1) Dingl. Journ. 163 p. 225.
2) Dingl. Journ. 225 p. 108.
3) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 7 p. 49 und 257.

...d vollkommen ausgewaschen; die freigewordene ... den Waschwässern auf dem Wasserbade ein- ...ter nochmaliger Filtration auf ein Volum von ... gebracht und polarisirt. Die Lösungen waren stets ... oder strohgelb gefärbt. Die Mengen wasserfreien ...s, welche solchergestalt auf je 51,9 Grm. Melasse, ... 26,05 Grm. Zucker zur Anwendung kamen, betrugen ...ach auf 1 Mol. Zucker 2 bis 4 Mol. Strontiumoxyd. Die ...und:

	Zucker : Strontiumoxyd	Ausbeute vom Zucker der Melasse
I.	1 Molekül : 2 Molekül	39,2 Proc.
II.	1 „ : 2,5 „	79,4 „
III.	1 „ : 3 „	92,0 „
IV.	1 „ : 3,5 „	98,2 „
V.	1 „ : 4 „	98,4 „

Hieraus ergiebt sich, dass man mindestens 3 bis 3,5 Mol. Strontian für 1 Mol. Zucker aufzuwenden hat, um eine möglichst vollständige Abscheidung des Zuckers zu bewirken. Wenn man aber, wie es im Grossbetriebe leicht möglich ist, in concentrirterer Lösung operirt, oder während der Fällung durch Eindampfen concentrirt, so genügen meist schon 3 Mol. Strontian, und gelingt es unter diesen Umständen bis 99 Proc. des Zuckers der Melasse zu fällen. Erhitzt man Zucker- oder Melassefällungen mit Strontian unter Druck bei Temperaturen über 100° hinaus, so steigt der Strontiumgehalt der Niederschläge entsprechend der Temperatur und nähert sich das Verhältniss von Strontian zum Zucker in den Niederschlägen mehr und mehr demjenigen eines dreibasischen Saccharats. Unterwirft man umgekehrt das in der Siedehitze, oder höherem Druck gefällte, in kochendem Wasser vertheilte Saccharat einer allmählichen Abkühlung, so spaltet sich entsprechend der sinkenden Temperatur aus dem Saccharat das gebundene Strontiumoxyd nach und nach wieder ab und man findet zuletzt, wenn die Temperatur bis gegen 0° gesunken ist, dass alsdann das wieder in Lösung übergegangene Saccharat sich in auskrystallisirendes freies Strontiumhydrat und eine mit Strontiumhydrat gesättigte Zuckerlösung gespalten hat. Daraus ergiebt sich, dass die Saccharate keine chemischen Verbindungen im engeren Sinne, wobei der Wasserstoff des Zuckermoleküls durch Strontium ersetzt wird, sondern additionelle Anlagerungen basischer Oxyde an das unveränderte Zuckermolekül sind, und dass die Menge der sich anlagerndern Oxyde eine Function der Temperatur ist; je höher diese, um so grösser ist die Anlagerung, und mit dem Sinken der Temperatur spalten sich die angelagerten Oxyde allmählich wieder ab. Auf dieser Erscheinung beruht die weiter unten für das Strontiumsaccharat angegebene, technisch so werthvolle und leichte Wiederabspaltung des an den Zucker angelagerten Strontiumoxyds bei der Abkühlung des ausgeschiedenen Saccharats, so dass dieses Strontiumoxyd zum grossen

Theil kostenlos wieder für eine nächstfolgende Operation verwendbar wird.

Um den Zucker aus Melasse oder sonstigen Zuckerlösungen mittels Strontiumhydrat in unlöslicher Form abzuscheiden, ist es zumeist erforderlich, dass die Melasse oder Zuckerlösung in einem angemessenen Grade mit Wasser verdünnt ist. Der Grad dieser Verdünnung hängt von den näheren Umständen, von der Zusammensetzung und dem Zuckergehalt der Lösungen, sowie hauptsächlich von der nöthigen Menge des anzuwendenden Aetzstrontiums ab. Letzterer wird im Ueberschusse angewandt, und zwar zweckmässig in einem Verhältniss, dass auf 1 Mol. des vorhandenen Zuckers 3 Mol. Strontiumoxyd kommen. Der Ueberschuss an Strontiumoxyd ist desshalb von günstigem Einfluss, weil er nicht allein die Zuckerabscheidung vermehrt, sondern auch die Schwerlöslichkeit des Saccharats und dessen körnig-dichte Beschaffenheit erhöht. Zudem geht dieser Ueberschuss nicht verloren, sondern kann als Strontiumhydrat wiedergewonnen werden, wie weiter unten gezeigt wird. Für den Grad der Verdünnung der Melasse oder Zuckerlösung kann im Allgemeinen die Regel gelten, dass soviel Flüssigkeit vorhanden sein soll, dass sich darin die erforderliche Menge des nicht ganz leichtlöslichen Aetzstrontians auflösen kann, bevor die Ausscheidung des Saccharats beginnt. Unter der Siedehitze scheidet sich das Strontiumsaccharat zunächst noch nicht aus; man wählt daher die Verdünnung der Gesammtlösung so, dass sie eine unter der Siedehitze liegende gesättigte Auflösung des Strontiumhydrates darstellt, aus welcher letzteres beim Erkalten in Menge wieder auskrystallisiren würde. Eine grössere Wassermenge zur Verdünnung anzuwenden würde unzweckmässig sein, weil man dann mit unnöthig verdünnten Lösungen arbeiten und die Ausbeute sich verringern würde, da das Strontiumsaccharat keineswegs in Wasser oder in der Strontian haltigen Mutterlauge völlig unlöslich, sondern nur schwer löslich ist. Hat man für eine gegebene Melasse den zweckmässigen Verdünnungs- und Erhitzungsgrad einmal festgesellt, so hat man ferner nicht mehr nöthig, den Aetzstrontian in abgewogener, dem Gehalt an wirklichem Strontiumhydrat entsprechender Menge anzuwenden, sondern man kann denselben im Ueberschusse nehmen und lässt davon in der Melasselösung bei der gewählten und dann für alle Arbeiten beizubehaltenden Temperatur soviel unter Umrühren sich auflösen, als sich zu lösen vermag. Da es gleichgültig ist, ob man den Strontian zu der Melasselösung setzt oder umgekehrt verfährt, so würde man begreiflich auch so operiren können, dass man die erforderliche Menge Aetzstrontian zuerst für sich in kochendem Wasser löst und dann erst die Melasse oder Zuckerlösung zufügt; in diesem Falle würde man jedoch eine verdünntere Gesammtlösung erhalten, da der kaustische Strontian in Wasser allein schwerer löslich ist, als in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit, und man müsste dann, um zu einer angemessenen Concentration der Gesammtlösung zu gelangen, während des Kochens entweder noch weiterhin Strontian und Melasse eintragen, oder die Flüssig-

keit durch Eindampfen concentriren. Im Grossen kann man so verfahren, dass man in einem verschliessbaren, mit Dampfmantel umgebenen und mit Rührwerk, Thermometer, Ablasshahn u. dgl. versehenen Gefässe aus Eisenblech, welches mit überschüssigem Aetzstrontium beschickt ist, die heiss verdünnte Melasselösung einfliessen und nun unter stetem Umrühren und Erhitzen bis zur vorgeschriebenen Temperatur die Auflösung bis zur Sättigung vor sich gehen lässt. Wenn man hierbei schnell operirt, so findet eine Ausscheidung des Strontiumsaccharates noch nicht statt. Nach bewirkter Sättigung der Lösung kann man dieselbe durch eine Filterpresse treiben, um sie von mechanischen Unreinigkeiten und einigen Ausscheidungen zu befreien, was jedoch nur selten nothwendig sein wird. Im anderen Falle lässt man die Lösung aus dem etwas über dem Gefässboden befindlichen Ablasshahn von dem Strontian-Ueberschuss direkt in eines derjenigen Gefässe laufen, in welchen die Ausscheidung des Strontiumsaccharats bewirkt werden soll. Diese Gefässe sind ebenfalls eingerichtet wie das Lösungsgefäss, d. h. mit einem Dampfmantel umgeben und mit einem Rührwerk versehen; am Boden besitzen sie ein weites, verschliessbares Ablassrohr, welches mit den Filtrirapparaten in Verbindung steht. In diesen Gefässen wird die Lösung nun bis zum Siedepunkte erhitzt, wobei alsbald die Ausscheidung des Strontiumsaccharates erfolgt und sich rasch vollendet. Beschleunigt wird diese Ausscheidung übrigens, wenn man gespannten Dampf anwendet, die Lösung also mehr oder weniger über 100° hinaus unter Umrühren erhitzt. Das Strontiumsaccharat scheidet sich hierbei als ein schweres sandiges Pulver aus, welches nicht wie das entsprechende Calciumsaccharat eine gelatinöse und voluminöse Beschaffenheit hat, sondern dicht ist, sich aus der Lösung rasch absetzt und sich leicht abfiltriren lässt, Eigenschaften, durch welche es sich von dem Kalksaccharat vortheilhaft unterscheidet. Die Trennung des Strontianzuckers von der Nichtzuckerlösung muss, während die Lösung noch siedend heiss ist, bewirkt werden; sie kann in angewärmten Filterpressen vorgenommen werden, in welche man die heisse Masse unter Dampfdruck hineintreibt; die Filtration geht rasch und leicht vor sich, und wenn die Filtrirkammern mit dem Niederschlag gefüllt sind, kann man den letzten Rest der innewohnenden Lauge durch Dampf herausdrücken. Ein geringes Auswaschen der Kuchen mit heissem Wasser erscheint überflüssig, da die Kuchen durch Ausdämpfen hinreichend rein werden, doch ist es erwünschtenfalls nicht ausgeschlossen.

Das von der Nichtzuckerlauge befreite Strontiumsaccharat kann nun in Wasser vertheilt mit Kohlensäure, und zwar am besten unter Druck, zerlegt werden, wobei unlösliches kohlensaures Strontium entsteht und der Zucker frei wird. Man trennt dann beide abermals mittels Filterpressen oder in sonstiger Weise und bringt die Zuckerlösung in bekannter Art zur Krystallisation. Man kann jedoch, wie schon bemerkt, aus dem Strontiumsaccharat vorher einen Theil des Strontiums als Strontiumhydrat in krystallisirter Form abscheiden und für sich gewinnen, so dass

man nur den Rest durch Kohlensäure von dem Zucker abzuscheid hat. Das nur in der Siedehitze beständige Strontiumsaccharat zerfä in Berührung mit Wasser und bei sinkender Temperatur allmähli in strontianhaltige Zuckerlösung und in freiwerdendes Strontiumhydr welches auskrystallisirt. Wenn man daher das gewonnene dreibasisc Saccharat in Wasser vertheilt und durch Abkühlung in besonder Räumen erkalten lässt, so krystallisiren an den Gefässwänden na hafte Mengen von Strontiumhydrat aus, von welchen die Lauge z weiteren Verarbeitung abgelassen werden kann. Die so abgespalten Strontiumkrystalle können dann zu einer folgenden Operation wied benutzt werden. Dieses Verhalten des Strontiumsaccharats ermöglic eine bedeutende Vereinfachung der Arbeiten, da nicht aller Stronti in die Form von kohlensaurem Strontian überzuführen ist, sonder nur ein kleinerer Theil. Die bei dieser Gewinnung des Strontium saccharats abfallenden Laugen, welche nahezu den gesammten Nicht zucker der verarbeiteten Melasse u. dgl. enthalten, lassen den in über schüssiger Menge angewandten Aetzstrontian, beim Erkalten unte Abhaltung der Kohlensäure der Luft zum grössten Theil wieder aus krystallisiren. Er ist braun gefärbt, kann aber nichtsdestoweniger be einer nachfolgenden Operation direkt verwendet werden. Der zuletz in den Nichtzuckerlaugen noch verbleibende Rest von Strontian wir dann mit Kohlensäure gefällt und als kohlensaurer Strontian gewonnen Die von letzterem getrennte Nichtzuckerlauge ist ein ausgezeichnete Dünger; sie kann aber auch auf Kalisalze und andere Produkt (Ammoniak u. dgl.) verarbeitet werden. Der sowohl aus dem Stron tiumsaccharat, als den Laugen mit Kohlensäure abgeschiedene kohlen saure Strontian wird durch Glühen in bekannter Weise wieder in Aetz Strontian übergeführt, um von Neuem in Verwendung zu kommen Diese Ueberführung des pulverigen kohlensauren Strontians in Aetz strontian geschieht nach der für den kohlensauren Baryt bekannte Methode des Brennens, indem man den kohlensauren Strontian mi Hülfe von Theer, Kohlenpulver, Sägespänen, oder anderen verkoh lenden Substanzen zu Stücken formt und diese kaustisch brennt wa am besten in den bekannten Gasöfen geschieht. Der Zuckergewin aus Melasse nach dem vorbeschriebenen Verfahren ist ein nahez vollständiger und besitzt die dabei erzielte Füllmasse einen so hohe Reinheitsgrad, dass sie sofort und mit Leichtigkeit auf Consumwaar verarbeitet werden kann. Die entfallenden Syrupe haben den Ge schmack der Kolonialsyrupe. Schliesslich sei noch erwähnt, das man das Strontiumsaccharat mit Erfolg auch zum Scheiden de Rübensaftes benutzen kann, und jedenfalls benutzen wird, sobald der Strontian zu einem billigen Preise geliefert, oder das Strontiumhydrat aus dem Scheideschlamm nach einfachen Methoden wiedergewonnen werden kann.

Die Lösli[illegible] des Strontiumhydrates in Wasser bei verschieden[illegible]uren ergiebt sich aus folgender Tabelle:

Temperatur	In 100 Gewichtstheilen Lösung sind enthalten		In einem Liter sind enthalten	
	SrO Theile	$Sr(OH)_2.8H_2O$ Theile	SrO Gramm	$Sr(OH)_2.8H_2O$ Gramm
0	0,35	0,90	3,5	9,0
5	0,41	1,05	4,1	10,5
10	0,48	1,23	4,8	12,3
15	0,57	1,46	5,7	14,6
20	0,68	1,74	6,8	17,4
25	0,82	2,10	8,3	21,3
30	1,00	2,57	10,1	25,9
35	1,22	3,13	12,4	31,8
40	1,48	3,80	15,1	38,7
45	1,78	4,57	18,1	46,4
50	2,13	5,46	21,8	55,9
55	2,54	6,52	26,1	67,0
60	3,03	7,77	31,2	80,0
65	3,62	9,29	37,5	96,2
70	4,35	11,16	45,5	116,7
75	5,30	13,60	56,0	143,7
80	6,56	16,83	70,2	180,1
85	9,00	23,09	98,9	253,7
90	12,00	30,78	136,4	349,9
95	15,15	38,86	178,6	458,1
100	18,60	47,71	228,5	586,1
101,2	19,40	49,75	240,7	617,4

Jünemann[1]) erinnert daran, dass ihm am 20. Sept. 1866 die Verarbeitung der Melasse mittels Strontiumhydrat patentirt wurde. Die siedend heisse Melasse wurde in eine siedende Strontianlösung gegeben, der Niederschlag mit kochendem Wasser gewaschen, das gereinigte Saccharat mit Kohlensäure zerlegt. — Derselbe hat ferner eine Melasse folgender Zusammensetzung:

49,10	Proc.	Zucker,
6,01	„	Kali,
1,82	„	Natron,
0,22	„	Kalk,
0,12	„	Magnesia,
0,08	„	Eisenoxyd,
0,20	„	Kohlensäure,
0,05	„	Sand u. s. w.,
23,50	„	Wasser,
18,90	„	organische Stoffe,
		Quotient über 64

bei einer gewissen Concentration mit basisch essigsaurem Kalk und Kreide behandelt, nach stattgehabter Einwirkung sehr wenig schwefelsaure Thonerde zugesetzt und kurze Zeit abruhen gelassen; nach der Abfiltrirung des äusserst voluminösen Niederschlages erhält man die vorher

1) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. 738.

braun gefärbte Flüssigkeit ganz hell und farblos und von dem grössten Theile (71,5 Proc.) ihrer organischen Stoffe befreit; durch die schwefelsaure Thonerde wird die Fällung der organischen Stoffe unterstützt und ausserdem der in den Melassen allenfalls enthaltene Kalk, der bei den späteren Operationen schädlich einwirken würde, entfernt. Die so entfärbte, von dem grössten Theile der organischen Nichtzuckerstoffe befreite Melasse wurde dahin gebracht, dass sie 16 Theile Wasser enthielt und sodann unter stetem einstündigem Umrühren mit 8 Theilen gepulvertem sauren schwefelsauren Kali vermischt und mehrere Stunden abruhen gelassen. Die in der Melasse befindlichen 16 Theile Wasser sind eben genügend, um die zugesetzten 8 Theile saures schwefelsaures Kali zu lösen, die Schwefelsäure dieses letzteren bemächtigt sich des in der Melasse vorhandenen Kalis und Natrons, damit neutrales schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron bildend. Die noch vorhandenen 16 Theile Wasser werden zum Theil als Krystallwasser des neugebildeten neutralen schwefelsauren Natrons verwendet, das nach dem Einkochen übrig bleibende Wasser ist nicht mehr im Stande, das neugebildete neutrale schwefelsaure Kali in Lösung zu erhalten, welches also sammt dem schwefelsauren Natron zu Boden fällt und hier entfernt werden kann. Die so gereinigte, nicht mehr über Knochenkohle filtrirte Masse enthielt, bei gleichem Wassergehalte wie die Melasse 70,4 Proc. Zucker, 23,5 Proc. Wasser, 0,58 Proc. Kali, 0,12 Proc. Natron, 5,4 Proc. organische Stoffe, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd fehlten. In der Melasse kommen auf 100 Th. Zucker 55,8 Th., nach der Reinigung nur 8,6 Th. Nichtzucker.

Sonstige Zucker.

Eine Dampfkesselfeuerung für die ausgepressten Stengel des Zuckerrohres beschreibt L. Marie [1]). — F. Böckmann [2]) bespricht die Sorghozuckerfabrikation in Nordamerika. Man bezeichnet mit dem Namen Sorgho alle verschiedenen Abarten der Zuckermoorhirse, welche im Norden und Westen der Union angebaut werden. Die von chinesischem Samen stammenden Abarten sind die Sorghoarten im engeren Sinne, die von Afrika eingeführten Sorten haben den gemeinschaftlichen Namen Imphy. Die Sorghopflanze ist erst seit 30 Jahren in Europa bekannt. Im Jahre 1851 schickte Graf de Montigny, französischer Consul zu Shanghai den ersten Sorghosamen an die geographische Gesellschaft zu Paris. Der Sorgho wurde in Europa einige Jahre cultivirt und kam im Jahre 1855 von dort nach Nordamerika. Zwei Jahre später führte der Engländer Wray den afrikanischen Imphysamen in Nordamerika ein (vergl. Jahresb. 1879 S. 764). Das Sorghorohr wird entblättert, abgeschnitten, dann möglichst bald zerquetscht. Lässt man den Sorgho und Imphy im grünen, ungetrockneten

1) Le génie civ. 1881 p. *18.
2) Deutsche In[illegible]eit. 1881 Nr. 42 und 43.

Zustand längere Zeit unverarbeitet liegen, so wächst der Gehalt an Traubenzucker, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht:

	Tag der Analyse vom Tage der Ernte ab					
	1. Tag	7. Tag	15. Tag	20. Tag	30. Tag	45. Tag
Rohrzucker . .	15,47	17,03	14,12	15,62	13,68	6,32
Traubenzucker .	1,71	2,20	3,26	3,89	6,64	13,73
Zusammen	17,18	19,23	17,38	19,51	20,32	20,05

Der Gesammtzuckergehalt in dieser Tabelle erhöht sich, weil das Zuckerrohr beim längeren Liegen austrocknet. Da der Traubenzucker im Sorgho und Imphy die Verarbeitung des Zuckersaftes erschwert, so folgt, dass die Pflanze nach der Ernte sobald als nur möglich zerquetscht und der Saft sofort weiter verarbeitet und eingedampft werden muss. Ist man gezwungen, Sorghosaft etwas länger unverarbeitet zu lassen, so setzt man zweckmässig etwas Kalk hinzu, um einer Veränderung des Saftes auf diese Weise vorzubeugen. Aber nicht allein der Gehalt an Traubenzucker ist der Verarbeitung des Sorghosaftes hinderlich. Der Sorgho enthält auch grössere Mengen von Stärkemehl, Gummi, Pectinsäure, Albumin, einen rothen Farbstoff und lösliche Salze, welche Bestandtheile mehr oder minder dazu beitragen, die Gewinnung des Sorghozuckers zu erschweren. Namentlich dem Gehalte an Stärkemehl und Gummi muss neben dem Glycosegehalt die Unmöglichkeit, den Sorghosyrup nach den gewöhnlichen Methoden zur Krystallisation zu bringen, zugeschrieben werden. Bei dem gewöhnlichen Verfahren wird bekanntlich die Scheidung mit Kalk in der Wärme angewendet. Eine Erwärmung der Sorghosäfte auf 70 bis 80° genügt aber, um das Stärkemehl theilweise in Lösung zu bringen, bez. als aufgequollenen Kleister in der Flüssigkeit zu vertheilen. Wird alsdann der geschiedene Saft abgedampft, so erreicht derselbe, noch bevor er auf den Krystallisationspunkt des Rohrzuckers concentrirt werden kann, durch den in ihm enthaltenen Gummi und Stärkemehl die Consistenz eines nicht mehr weiter zu concentrirenden Syrups. Dieser Uebelstand war die Ursache, dass man zu der kalten Scheidung seine Zuflucht nahm. Allerdings haben es sich die meisten Farmer noch weit bequemer gemacht, indem sie einfach den Sorghosaft direkt zu Sorghosyrup eindampfen. Um den grünen Saft von seinen Unreinigkeiten, welche in ihm suspendirt sind und aus Rohr-, Rohrmark-, Schmutztheilchen u. dgl. bestehen, zu befreien, lässt man ihn durch eine Reihe von Filtern gehen, wovon das erste von Besenreisig oder Stroh, das zweite aus einem Drahtnetz, das dritte aus Tuch besteht. Die durch diese Filtration bewirkte mechanische Entfernung des suspendirten Unreinigkeiten ist umsomehr nöthig, als sonst leicht durch dieselben eine Gährung hervorgerufen werden kann. Auch erschweren solche Unreinigkeiten ungemein das Einkochen des Zuckersaftes und ertheilen dem Syrup eine unansehnliche, schmutzige Farbe. Die einfachste weitere Behandlung des filtrirten Saftes besteht darin, dass man ihn mit Kalk bei gewöhnlicher Temperatur versetzt, in Behältern eine Zeit lang sich selbst überlässt und den geschiedenen Saft unter Zusatz

von Knochenkohle, Milch, Eiweiss oder ähnlichen reinigenden Sul eindampft. Nach einem anderen Scheidungsverfahren wird der Mühle kommende Saft unmittelbar mit ein wenig Kalk oder M geschieden, mit seinem gleichen Volumen Alkohol von 84^{0} gemi der Ruhe überlassen. Am anderen Tage zieht man die klare Fl ab, bringt den Rückstand auf ein Filter und unterwirft ihn sch einer Pressung. Die ausgepressten, Albumin und Stärkemehl ent Rückstände werden als Viehfutter benutzt oder besser zur Al reitung verwendet. Die alkoholische Zuckerflüssigkeit wird i Destillirapparat destillirt und der in letzterem verbleibende Sy Krystallisation unterworfen. Der mit Alkohol versetzte Saft kai eine nachtheilige Veränderung befürchten zu müssen, beliebig la aufbewahrt werden. Das nachträgliche Raffiniren des Syrup Filtration über Knochenkohle kann wegfallen, da der Syrup an sich schon ziemlich weiss ist. Auch wird der Alkohol bei diesem stets durch Destillation wieder gewonnen und ist demgemäss de desselben ein nur unbedeutender. Endlich können auch d Apparate, wie sie für die Fabrikation des Sorghozuckers nacl Verfahren angewendet werden, zur Gährung und darauf fo Destillation des Sorghosaftes dienen. Es kann also Zucker- und fabrikation vereint betrieben werden. Nach neueren in Deu ausgeführten Versuchen eignet sich der Sorgho nur schlecht z gewinnung mittels Auspressens, d. h. zu dem in den Vereinigten ausschliesslich angewendeten Verfahren. Ausgezeichnete Resul man jedoch erhalten, wenn man die Diffusion anwendet. Weit suche in dieser Richtung wären höchst wünschenswerth.

Im Jahre 1864 betrug die Produktion an Sorghozucker:

Im Staate Ohio . .	43,232,000	Pfd.
" " Jowa . .	26,646,000	"
" " Illinois .	10,667,000	"
" " Missouri .	10,327,000	"
" " Indiana .	8,272,000	"

Es folgt Michigan mit 3,553,000 Pfd. und Kansas mit 1,(Pfd. Die übrigen Sorgho bauenden Staaten, wie Wisconsin, Mi Pensylvanien weisen eine von 100,000 bis 250,000 Pfd. schw Produktion auf. In Europa wurden mit dem Anbau des Sorgh falls Versuche angestellt, jedoch mit der Zeit wieder aufgegeben Schuld an diesen Misserfolgen trugen die Betrügereien vieler händler, welche den Samen nicht zuckerhaltiger afrikanischer arten mit dem Samen des chinesischen Sorgho gemischt ver Dennoch würde die Sorghozuckerfabrikation nach Böckma Möglichkeit bieten, mit äusserst geringem Kapitalaufwand dies kleines landwirthschaftliches Gewerbe zu betreiben und die Mög den Sorgho in Ländern anzubauen, in denen weder das Zuckerro die Zuckerrübe gedeiht. Namentlich also den südeuropäischen wäre im Sorgho eine Pflanze geboten, welche ihnen eine eigen

Ausland unabhängige Zuckerfabrikation ermöglichte. Aber auch für die Rübenzuckerfabriken wäre vielleicht die Fabrikation des Sorghosyrups als eines billigen Rohmaterials ins Auge zu fassen. Dieselben hätten den ohne alle Scheidung von den Landwirthen eingekochten Syrup in Wasser zu lösen und mit demselben alsdann diejenigen Operationen vorzunehmen, welche durch noch ausstehende Versuche sich als am geeignetsten für die Reinigung ergeben hätten. Namentlich in Ländern wie Nordamerika, welches alle Schattirungen der verschiedenartigsten Klimas in seiner grossen Ausdehnung von Süden nach Norden in sich vereinigt, ist es sehr leicht denkbar, dass in zukünftigen Zeiten auf diese Weise landwirthschaftlicher Kleinbetrieb und Rübenzuckerfabriken sich gegenseitig in die Hände arbeiten.

Bei dem bisherigen Eindampfen der Molken zur Gewinnung von Milchzucker geht in Folge des Säuregehaltes ein grosser Theil desselben in unkrystallisirbare Laktose über. W. Eugling[1]) empfiehlt daher die heisse, vom Ziger befreite Molke mit Schlämmkreide zu neutralisiren, auf die Hälfte einzudampfen und dann absetzen zu lassen. Die klare Molke wird von dem aus Eiweiss und Calciumphosphat bestehenden Niederschlage abgeschöpft und weiter abgedampft. Der Zucker scheidet sich aus den so gereinigten Lösungen in zusammenhängenden Platten und Krusten ab; die Mutterlauge giebt nach dem weiteren Eindampfen eine zweite Krystallisation. Die dann noch übrig bleibende dicke Lauge kann mittels Dialyse noch weiter auf Zucker verarbeitet werden. Man erhält so aus 100 Liter Sommermolke 4 Kilogrm. raffinirten Milchzucker. Lässt man Molke gefrieren und entfernt von Zeit zu Zeit die gebildeten Eiskrusten, so erhält man in verhältnissmässig kurzer Zeit eine an Milchzucker reiche Lösung, welche reiner ist als eine durch Eindampfen gewonnene, da sich Fett, Eiweissstoffe und Salze grösstentheils dem Eise beimengen, wodurch dasselbe dünne, schieferige Blättchen mit dendritischen Zeichnungen bildet. Ein Versuch, auf diese Art Milchzucker zu gewinnen, lieferte bei vorsichtiger Behandlung aus 10 Liter Molke 280 Grm. schneeweissen Milchzucker — ein Erträgniss, welches sich aus der zuckerarmen Wintermolke noch besser stellte, als die Angaben Schatzmann's aus dem Emmenthal lauten, nach welchen 100 Liter Molke 2,5 Kilogrm. Milchzucker liefern.

Untersuchungsmethoden.

Landolt[2]) bespricht die neueren Polarisationsapparate. Der älteste und in den Fabriken immer noch am meisten angewandte Apparat ist der von Soleil construirte, welcher in Deutschland von Ventzke mit einer anderen Scala versehen, von Scheibler in einigen mechanischen Theilen verbessert wurde. Genauer ist das Polaristrobo-

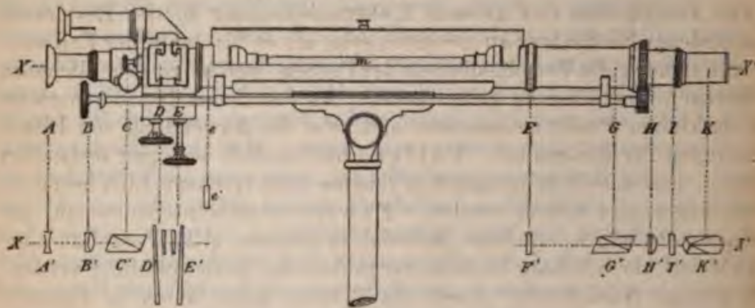
1) Oesterreich. landwirthschaftl. Wochenbl. v. 22. Oct. 1881.
2) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 561.

meter von Wild, welches aber den Nachtheil hat, dass es eine Natronflamme erfordert. Die sog. Halbschattenapparate bestehen aus einem feststehenden, polarisirenden Nicol und einem drehbaren als Analysator. Auf das erstere folgt der die Empfindlichkeit gebende Theil, wozu von Jelett sowie von Cornu Prismen von bestimmter Construktion benutzt wurden, von Laurent dagegen eine dünne parallel zur Axe geschliffene Quarzplatte, welche die Hälfte eines runden Diaphragmas bedeckt. Die meiste Verbreitung hat der Apparat von Laurent (Jahresb. 1880 S. 608) gefunden, welcher namentlich von den Optikern J. Duboscq in Paris, Schmidt und Hänsch in Berlin, Bartels und Diederichs in Göttingen, J. G. Hofmann in Paris angefertigt werden. Bei den Halbschattenapparaten erscheint bekanntlich das kreisrunde Gesichtsfeld in zwei Hälften getheilt, welche innerhalb gewisser Lagen des drehbaren Nicols ungleich stark verdunkelt sind, bei einer gewissen Stellung desselben aber eine gleichförmige Beschattung annehmen. Dieser Punkt lässt sich sehr scharf treffen. Ist der Theilkreis in 360 Grade mit Nonienablesung auf einzelne Minuten getheilt, so erhält man bei wiederholten Einstellungen Differenzen, welche höchstens $\pm$ 3 Minuten betragen, und da ferner die Beobachtungserscheinung zwei Mal bei um 180° entfernten Stellungen des Nicols eintritt, lassen sich, indem man das Mittel aus beiden Ablesungen nimmt, die Centrirungs- und Theilungsfehler des Apparates aufheben. Nimmt man sich die Mühe, den Drehungswinkel aus je 10 Ablesungen bei leerer und voller Röhre, sowie in beiden Beobachtungslagern des Nicols, also im Ganzen aus 40 Einstellungen zu bestimmen, so kann derselbe leicht auf hundertstel Grade übereinstimmend erhalten werden. Auf diese Weise lässt sich der Zuckergehalt einer Probe so genau ermitteln, dass selbst unter Anwendung verschiedener Apparate Resultate wie z. B. 96,90 bis 96,88 bis 96,89 Proc. auftreten. Endlich ist zu bemerken, dass ein persönlicher Fehler bei diesen Instrumenten nicht bemerkbar ist, indem verschiedene Augen eine schwache ungleiche Beschattung zweier Halbkreise viel leichter zu beurtheilen vermögen, als kleine Abweichungen in Farbenüancen. Wie der Wild'sche Apparat besitzen nun auch die Halbschatten-Instrumente für Fabriklaboratorien den Nachtheil, dass sie die Anwendung von Natronlicht verlangen. Es haben deshalb schon vor längerer Zeit die Optiker Schmidt und Hänsch in Berlin versucht, die Halbschattenerscheinung mit Hülfe von gewöhnlichem weissen Licht hervorzubringen. Es gelang das durch Construktion eines eigenthümlichen Zwillingsprismas und zugleich der Benutzung der Quarzkeil-Compensation an Stelle des drehbaren Nicols. Die ersten Apparate dieser Art fanden indess noch wenig Beifall, sie gaben keinen gleichförmigen Beschattungston der beiden Bildhäften und die Angaben verschiedener Exemplare s[illegible]ft nicht genügend überein. Nach und nach wurde das Instrum[illegible]eutend vervollkommnet, und erreicht, dass bei wiederholte[illegible]n auf denselben Punkt keine grösseren Differenzen als [illegible] der Ventzke'schen Scala oder sogar noch

geringere auftraten. Benutzt man, wie es bis dahin immer geschah, Gas- oder Petroleumlampen mit Rundbrennern, so zeigt sich in Folge verschiedener Lichtvertheilung in der Flamme die Erscheinung, dass das Halbschattenbild nicht gleichförmig ist, sondern vertikale, streifenförmige Partien von wechselnder Helligkeit besitzt. Die Genauigkeit der Beobachtung kann hierdurch sehr beeinträchtigt werden. Benutzt man dagegen eine Petroleumlampe mit zwei flachen Dochten, so verschwindet dieser Uebelstand in Folge der ganz gleichförmigen Helligkeit der Flamme vollständig (vergl. Jahresb. 1880 S. 608). Trotz der grossen Uebereinstimmung in den einzelnen Ablesungen, haben indess diese Instrumente noch einen Uebelstand, den sie mit den Soleil'schen Apparaten theilen und zwar liegt dieser in den Fehlern, welchen die Quarzkeil-Compensation unterworfen sein kann. Man ist auch hier nicht sicher, ob der Keil genau geschliffen ist, man muss die Richtigkeit der Scala auf Treu und Glauben hinnehmen und ist grösstentheils wieder auf die Zuverlässigkeit des Mechanikers angewiesen. Dieser letztere Vorwurf ist nun endlich in der allerneuesten Zeit durch eine wichtige Verbesserung beseitigt worden, welche die Optiker Schmidt und Haensch in Berlin an der Quarzkeil-Compensation angebracht haben. Bei den bisherigen Apparaten trat der aus der Zuckerlösung kommende Strahl, dessen Polarisationsebene nach rechts abgelenkt ist, erst durch eine ebenfalls rechtsdrehende Quarzplatte und sodann in die aus linksdrehendem Quarz angefertigte Keilcombination. Diese letztere besteht bekanntlich aus einem kurzen feststehenden Quarzkeil und einem längeren beweglichen, durch dessen Verschiebung die Dicke der linksdrehenden Schicht verändert und so die Rechtsdrehung der Zuckerlösung plus derjenigen der Quarzplatte compensirt werden kann. Bei der neuen Einrichtung (D. R. P. Nr. 11,226) ist nun die frühere rechtsdrehende planparallele Quarzplatte durch eine rechtsdrehende Keilcombination ersetzt worden. Sie besteht ebenfalls aus einem kurzen festen Keil und einem längeren verschiebbaren D (Fig. 166 S. 712); beide sind so orientirt, dass ihre äusseren Flächen einander parallel liegen und also keine Ablenkung des durchgehenden Strahles in Folge der Brechung eintritt. Auf diese rechtsdrehende Combination folgt die ganz gleich construirte linksdrehende E; jede derselben ist mit einer Scala versehen und besitzt Zahnstange, Trieb und Kopf n zum Verschieben des betreffenden Keiles. Alle übrigen optischen Theile sind genau die nämlichen, wie bei den früheren Schmidt-Haenschen Halbschattenapparaten. Die Herstellung der beiden Scalen geschieht auf gleiche Weise wie beim Soleil-Ventzke'schen Instrumente, mit Hülfe einer Lösung von 26,048 Grm. reinem Zucker zu 100 Kubikcentim. Man wählt auf dem Rechtskeil, nahe dem dünneren Ende desselben eine Stelle als Nullpunkt, bringt durch Verschieben des Linkskeiles zuerst ohne und dann mit Zuckerlösung Schattengleichheit hervor und erhält dadurch den Null- und 100-Punkt des letzteren. Wird sodann der Linkskeil auf 100 gestellt und ohne Zuckerlösung der Rechtskeil auf gleiche Beschattung geschoben, so ergiebt sich an diesem

der 100-Punkt. Endlich werden die auf den beiden Elfenbeinlinealen erhaltenen Abstände in 100 gleiche Grade getheilt. Die Zunahme der Dicke zwischen den zwei Endpunkten muss jetzt bei beiden Keilen genau die nämliche sein, und wenn die Flächen derselben überall vollkommen plan sind, so werden auch alle dazwischen liegenden Stellen der Scalen

Fig. 166.



miteinander übereinstimmen. Dies lässt sich leicht prüfen, indem man den Rechtskeil auf die Grade 10, 20, 30, 40 u. s. w. rückt und beobachtet ob beim Verschieben des Linkskeiles die Schattengleichheit an genau den nämlichen Theilstrichen der zugehörigen Scala eintritt. Um ein solches Zusammentreffen der beiden Theilungen ihrer ganzen Länge nach zu erhalten, ist der Mechaniker genöthigt, die zwei Quarzkeile vollkommen plan herzustellen, denn jeder Fehler muss sich sofort verrathen. Man könnte zwar vermittelst einer Reihe von Beobachtungen die Theilung des Rechtskeiles von derjenigen des Linkskeiles copiren, allein in diesem Falle würden auf dem ersteren, wenn er convexe oder concave Stellen hat, die Scalengrade nicht überall gleich gross werden und es wäre dann nicht mehr möglich, zu einer solchen Theilung einen Nonius anzufertigen. In Folge der viel sorgfältigeren Arbeit, welche der Optiker auf die Herstellung der Keile verwenden muss, kommen selbstverständlich die neuen Apparate im Preise erheblich höher zu stehen als die früheren. So kostet ein Halbschatten-Instrument mit doppelter Quarzkeil-Compensation für Röhren von 4 Decim. Länge 650 Mark; mit einfacher Compensation blos 434 Mark. Der Preis der Apparate für 2 Decim. Röhrenlänge beträgt 600 Mark, wenn zwei Keile vorhanden sind, nach der alten Construktion dagegen 384 Mark. Diese Mehrkosten werden aber vollkommen aufgewogen durch das Gefühl der Sicherheit, welches die neue Einrichtung bietet. Man kann die Angaben des Instrumentes jederzeit mit der grössten Leichtigkeit controliren, denn falls z. B. der Rechtscompensator auf 0° stand und eine Zuckerlösung z. B. die Ablenkung 90,0 am Linkskeil gab, so muss, wenn jetzt die Flüssigkeitsröhre entfernt wird, wieder Schattengleichheit durch Einstellen des Rechtskeiles auf 90° eintreten. Oder hatte man den Rechtskeil statt auf 0° z. B. auf

10,0° stehen, so muss nach Einschaltung der Zuckerlösung die Ablenkung an der Scala des Linkskeiles 100,0° betragen u. s. w. Wie Verf. schon früher bemerkte, lassen die Halbschattenapparate leicht auf $^1/_{10}$ Theilstrich genau einstellen, namentlich wenn man die neue Petroleumlampe mit zwei flachen Dochten benutzt und da jetzt durch die Doppelkeil-Construktion die vollkommene Richtigkeit der Scale hinzukommt, ferner persönliche Fehler wie beim Soleil'schen Apparat nicht auftreten, so wird künftig eine viel grössere Uebereinstimmung in den Resultaten verschiedener Beobachter zu erwarten sein, als es bis dahin der Fall war. Es ist nur noch die Verschiedenheit der Proben, welche zu erheblicheren Differenzen Veranlassung geben kann. An den neuen Instrumenten ist nur ein kleiner Punkt auszusetzen und zwar die Anwendung von Elfenbeinstreifen für die Scalen. Tollens hat nämlich bestimmt feststellen können, dass dieselben je nachdem feuchte oder trockene Luft herrscht, etwas länger oder kürzer werden. Es wäre daher wünschenswerth, ein anderes nicht hygroskopisches Material zu nehmen, z. B. Porzellan oder auch Metall, doch müsste letzteres vergoldet oder besser platinirt werden. Die geringe Ausdehnung durch die Wärme kann kaum in Betracht kommen.

Versuche über Deckgläser der Polarisationsröhren machte W. Poppe[1]). Schon vor Jahren zeigte Scheibler, dass die Deckgläser der Polarisationsröhren beim Anpressen an die Unterlage durch starkes Anziehen der Köpfe die Polarisationsebene zu drehen vermögen, mithin bei der Beobachtung polarisirender Substanzen vielfach Fehler verursachen würden. Poppe fand, dass durch Anpressen der Deckgläser eine Mehrpolarisation von 1,3 entsprechend einem Mehr von 2,6 Zucker erzielt wurde.

K. Stammer[2]) empfiehlt die Polarisationstafeln von Schmitz[3]) als unentbehrlich bei Polarisationen (vergl. Jahresb. 1880 S. 609). Es mögen daher noch die beiden Tabellen desselben für die Gewichtsmethode folgen.

---

1) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. 650.
2) Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 381.
3) Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 885.

Tabelle zum Soleil-Scheibler'schen Instrument für Polarisationen nach der Gewichtsmethode unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der specifischen Drehung des Zuckers.

26,048 Grm. zuckerhaltende Substanz zu 100 Kubikcentim. gelöst.

Abgelesene Grade	Proc. Zucker in der polarisirten Substanz	Abgelesene Grade	Proc. Zucker in der polarisirten Substanz	Abgelesene Grade	Proc. Zucker in der polarisirten Substanz	Abgelesene Grade	Proc. Zucker in der polarisirten Substanz
1°	1,00	26°	25,94	51°	50,92	76°	75,94
2	1,99	27	26,94	52	51,92	77	76,94
3	2,99	28	27,93	53	52,92	78	77,94
4	3,99	29	28,93	54	53,92	79	78,94
5	4,98	30	29,93	55	54,92	80	79,95
6	5,98	31	30,93	56	55,92	81	80,95
7	6,98	32	31,93	57	56,92	82	81,95
8	7,98	33	32,93	58	57,92	83	82,95
9	8,97	34	33,93	59	58,92	84	83,95
10	9,97	35	34,92	60	59,92	85	84,96
11	10,97	36	35,92	61	60,92	86	85,96
12	11,97	37	36,92	62	61,92	87	86,96
13	12,96	38	37,92	63	62,92	88	87,96
14	13,96	39	38,92	64	63,92	89	88,97
15	14,96	40	39,92	65	64,92	90	89,97
16	15,96	41	40,92	66	65,93	91	90,97
17	16,95	42	41,92	67	66,93	92	91,98
18	17,95	43	42,92	68	67,93	93	92,98
19	18,95	44	43,92	69	68,93	94	93,98
20	19,95	45	44,92	70	69,93	95	94,98
21	20,95	46	45,92	71	70,93	96	95,98
22	21,94	47	46,92	72	71,93	97	96,99
23	22,94	48	47,92	73	72,93	98	97,99
24	23,94	49	48,92	74	73,94	99	98,99
25	24,94	50	49,92	75	74,94	100	100,00

Die abgelesenen Zehntel-Grade werden zu den, den zugehörigen ganzen Graden entsprechenden Proc. Zucker addirt.

Zur Erläuterung des Gebrauches der nachstehenden Tafel diene ein Beispiel: 13,024 Grm. einer zuckerhaltenden Substanz ergaben zu 100 Kubikcentim. gelöst eine Polarisation von 46,7°; demnach beträgt der Zuckergehalt dieser Substanz 91,84 + 1,40 = 93,24 Proc. Durch Verdoppeln der gefundenen Polarisationsgrade würden für dieselbe Substanz 93,40 Proc. Zucker ergeben.

lle zum Soleil-Scheibler'schen Instrument für Polarisationen nach der chtsmethode unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der specifischen Drehung des Zuckers.

13,024 Grm. zuckerhaltende Substanz zu 100 Kubikcentim. gelöst.

b- sene ide	Proc. Zucker in der polarisirten Substanz	Abgelesene Grade	Proc. Zucker in der polarisirten Substanz	Abgelesene Grade	Proc. Zucker in der polarisirten Substanz	Abgelesene Grade	Proc. Zucker in der polarisirten Substanz
1°	2,00	14°	27,92	27°	53,87	40°	79,84
2	3,99	15	29,91	28	55,87	41	81,84
3	5,98	16	31,91	29	57,86	42	83,84
4	7,98	17	33,91	30	59,86	43	85,84
5	9,97	18	35,90	31	61,86	44	87,84
6	11,96	19	37,90	32	63,85	45	89,84
7	13,95	20	39,90	33	65,86	46	91,84
8	15,96	21	41,89	34	67,85	47	93,84
9	17,94	22	43,89	35	69,85	48	95,84
[illegible]	19,94	23	45,88	36	71,85	49	97,84
[illegible]	21,93	24	47,88	37	73,85	50	99,84
[illegible]	23,93	25	49,88	38	75,84		
[illegible]	25,92	26	51,87	39	77,84		

abgelesenen und verdoppelten Zehntel-Grade werden zu den, den zugehörigen ganzen Graden entsprechenden Proc. Zucker addirt.

Correctionstafel für Saccharimeterproben durch ersion. Nach P. Casamajor[1]) dreht eine Lösung von reinem ker, welche 100 nach rechts drehte, nach der Inversion 44 nach links 0°, doch nimmt diese negative Drehung mit steigender Temperatur ach $-\left(44 - \frac{t}{2}\right)$, so dass bei 10° die Ablenkung statt 144 nur 139 igt. Bezeichnet man mit D die Saccharimeterangabe vor der Invermit d nach derselben, so ist für eine Lösung von reinem Zucker von = 100 $D + d = 144 - \frac{t}{2}$ oder allgemein $\Delta = (D + d)$ $) : (144 - \frac{t}{2}))$. Folgende Tabelle enthält die Werthe der zweiten mer für die Temperaturen von 10 bis 40°, mit denen man zur Erng des wahren Resultates die Angaben vor und nach der Inversion ultipliciren hat.

1) Chemic. News 44 p. 219 und 265.

Temperatur	Factor	Temperatur	Factor	Temperatur	Factor	Temperatur	Factor
10°	0,719	18	0,740	26	0,763	34	0,787
11	0,722	19	0,743	27	0,766	35	0,790
12	0,724	20	0,746	28	0,768	36	0,793
13	0,727	21	0,749	29	0,771	37	0,796
14	0,730	22	0,752	30	0,774	38	0,800
15	0,732	23	0,754	31	0,777	39	0,803
16	0,735	24	0,757	32	0,780	40	0,806
17	0,738	25	0,760	33	0,784		

Zeigte z. B. eine Zuckerprobe 90, nach der Inversion bei 25° —27, so ist D + d = 117 und 88,9 das richtige Resultat.

Th. Thomsen[1]) bespricht das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers in alkalischen Lösungen. — H. Landolt[2]) zeigt, dass die neuerdings von Thomsen aufgestellten Gesetze über das optische Drehungsvermögen vollständig unbegründet sind und jedes Werthes entbehren. Die Zeit ist noch lange nicht da, wo das Beobachtungsmaterial über optisches Drehungsvermögen genügt, um sichere Zahlenbeziehungen abzuleiten, und bis dahin wird man auf diesem Felde mit experimentellen Arbeiten mehr Erfolg erzielen als mit voreiligen Speculationen.

P. Degener[3]) hat vergleichende Bestimmungen des Zuckergehaltes der Rüben ausgeführt. Die Untersuchungen von Schulze und Sachs über die abweichenden Polarisationen der durch Anwendung verschieden starken Druckes gewonnenen Rübensäfte waren Veranlassung, bezügliche Bestimmungen mittels einer kleinen hydraulischen Presse, welche einen Druck von 150 Kilogrm. auf 1 Quadratcentim. ausüben lässt, und unter Anwendung einer Spindelpresse anzustellen, welche für eine normale Manneskraft einen Druck von 12 Kilogrm. auf 1 Quadratcentim. gestattete. Da den früheren Angaben gemäss zu vermuthen war, dass der Zuckergehalt der durch hydraulische Pressung gewonnenen Säfte geringer sein würde als der durch die Spindelpresse erhaltenen, so glaubte Degener auf diesem Wege den nach Scheibler's Alkoholmethode erhaltenen Werthen nahe zu kommen. Es gelang aber nicht, die Unterschiede ganz zu verwischen; eine Bestimmung des absoluten Zuckergehaltes durch Pressung ist eine Unmöglichkeit, die Polarisation des gepressten Saftes giebt nicht einmal richtige vergleichende Resultate, und hat nur einen Werth zur Quotientenermittelung. Zur Ermittelung des absoluten Zuckergehaltes durch Auslaugen mittels Alkohol wurde ein dem Scheibler'schen ganz ähnlicher Apparat verwendet und zu gleicher Zeit untersucht, ob dieser in derselben Zeit die Auslaugung einer gewissen Menge Rübenbrei besorgt, wie die von Szombathy und

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1647 und 1651.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 296.
3) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 362 und 789.

Soxhlet construirte Extractionsröhre. Es ergab sich, dass der Scheibler'sche Apparat eben so rasch und vollständig auslaugt wie die Soxhlet'sche Röhre. Zur ersten Extraction des Rübenbreies wurde 96procentiger Alkohol in der Menge angewendet, dass die bis zur Marke aufgefüllte extrahirte Flüssigkeit etwa bis zur Hälfte aus Alkohol bestand. Für 100 Kubikcentim.-Kölbchen wurden daher — mit Rücksicht auf die Verdunstung — 60 Kubikcentim. Alkohol angewendet. Für die zweite Extraction — welche übrigens selten mehr als 0,1° am Ventzke-Scheibler'schen Apparat polarisirte — wurde ein Gemisch von 80 Th. 96procentigem Alkohol mit 20 Th. Wasser verwandt. Da die bei der ersten Extraction erhaltenen Flüssigkeiten nach einiger Zeit heftig schäumen und unter Stossen kochen, so war es nöthig, ein Stückchen spiralförmig aufgerollten Platindraht oder ein Ende ausgekochten dünnen Bindfaden, an ein Glasstäbchen gebunden, in das Kölbchen zu bringen. Die Dampfbildung erfolgt dann ruhiger. Das Schäumen kann man sehr vermindern durch Zusatz einer kleinen Menge Paraffin oder Vaselin. Der nach 1 bis 1½ Stunden erhaltene Auszug wurde dann mit einigen Kubikcentimeter Bleiessig versetzt und polarisirt. Aus den ausführlich mitgetheilten Versuchen ergiebt sich, dass der bei Ausübung stärkeren Drucks hinterbleibende Pressrückstand nur in der Regel, nicht immer wasserärmer ist als der durch schwächeren Druck erhaltene. Der im ersten Falle erhaltene Presssaft ist meist, nicht immer an Wasser reicher als der wie zuletzt angegeben erhaltene, oder der Trockensubstanzgehalt der durch schärferen Druck erhaltenen Säfte ist meist geringer als der durch schwächeren Druck hergestellten. Der wahre Trockensubstanzgehalt ist immer geringer als der aus dem specifischen Gewicht der Säfte berechnete scheinbare. Der wahre Quotient ist daher auch stets grösser als der scheinbare. In den auf verschiedene Weise erhaltenen Presssäften nimmt der Zuckergehalt nicht proportional dem Nichtzucker- bezieh. Trockensubstanzgehalt zu oder ab. Der durch schwächere Pressung erhaltene Saft enthält in der Regel, aber nicht immer, mehr Nichtzucker; sein Quotient ist daher meist ein schlechterer als der des durch stärkeren Druck erzeugten. Es scheint daher, dass die Flüssigkeitsmengen, welche durch stärkeren Druck aus bereits mit Anwendung schwächerem Druckes entsafteten Rübenbrei erhalten werden, wesentlich aus reinem oder doch nur wenig Stoffe gelöst enthaltenden Wasser bestehen (Scheibler's Colloidwasser). Es ist somit ganz unthunlich, unter Zugrundelegung eines für alle Fälle gültigen Saftgehaltes der Rübe aus der Polarisation des durch Pressen erhaltenen Saftes den Zuckergehalt der Rübe zu bestimmen. Verglichen mit dem durch Alkoholextraction ermittelten Gehalt an Zucker geben die Polarisationen des hydraulischen wie des Spindelpresssaftes bei Annahme von 95 oder 96 Saftgehalt derart von dem absoluten Zuckergehalt abweichende Zahlen, dass dieselben für die Ausbeuteberechnungen nur einen sehr untergeordneten Werth beanspruchen können; ebenso ist die Berechnung des Colloidwassers aus der Presssaft-Polarisation ganz unmöglich. Die hierbei erhaltenen Zahlen schwanken je

Stärke des Druckes in denselben Grenzen wie die für den Zuckergehalt berechneten. Es ist eben ein Ding der Unmöglichkeit, den zuckerführenden Saft der Rübe auf mechanischem Wege von dem zuckerfreien zu trennen; der letztere wird je nach Stärke des Druckes und nach wechselnder anatomischer Struktur der Rübe bezieh. der Zellwände in grösserer oder geringerer Menge dem ersteren sich beimengen. Bis die Wissenschaft eine noch genauere Methode der Zuckerbestimmung kennt, muss daher die Scheibler'sche Alkoholextraction als die einzig zuverlässige bezeichnet werden. Zu bedauern ist bei derselben nur, dass sie die Quotientenermittlung nicht gestattet. Geht sie aber neben der Saftpolarisation her, so sind dadurch beide Zwecke vereinigt. Der kleine Fehler, welchen die Erhöhung der Polarisation des Zuckers durch Alkohol bedingt, ist für die Praxis kaum von Bedeutung und fällt innerhalb der Beobachtungsgrenzen, wenigstens für die Quarzkeilapparate. Eine allen Anforderungen der analytischen Chemie entsprechende Methode werden wir erst dann erwarten können, wenn es gelungen ist, den Zucker und ihn allein mittels irgend eines Reagens aus ihm enthaltenden Lösungen als unlösliche Verbindung abzuscheiden, oder wenn wir gelernt haben, alle zur Zeit zum grossen Theil noch unbekannten, entweder optisch selbst aktiven, oder doch das Drehungsvermögen des Zuckers beeinflussenden Körper, welche denselben in der Rübe begleiten, von ihm zu trennen.

Bezüglich der Probenahme von Rübenschnitzeln in Diffusionsfabriken hält es Sickel[1]) für undenkbar, dass die Menge von Rübenschnitzeln, die es möglich ist, in das Laboratorium zur Herstellung eines kleinen Untersuchungsmusters zu nehmen, in ihrer Zusammensetzung derjenigen der Rübenmasse entspricht, für welche die Untersuchungsprobe maassgebend sein soll. Wohl aber ist anzunehmen, dass die Wochendurchnittsprobe schon eher einen zuverlässigen Maassstab giebt, weil die praktische Beobachtung dies bestätigt. Es wird allgemein gültig sein, dass Schwankungen im Gewichte der Füllmasse parallel gehen mit Schwankungen in der Durchschnittspolarisation der Schnitzeln. Auch von den ausgelaugten Schnitzeln ist wegen des verschiedenen Wassergehaltes die Herstellung eines Durchschnittsmusters nicht zu erreichen. Sickel ist von dieser Probeentnahme deshalb ganz abgegangen und benutzt jetzt das von der Schnitzelpresse ablaufende Presswasser, welches einer grossen Menge von Rückständen entstammt und deshalb grösseren Anhalt bietet. Es ist nun bei Berechnung des Zuckerverlustes auf dieser Station noch zu beachten dass die Polarisation nicht direkt bezogen werden darf auf das Gewicht der in entsprechender Zeit verarbeiteten Rüben, weil die ausgelaugten Schnitzeln, wie dieselben in die Pressen kommen, einen anderen Wassergehalt haben als die Rüben. K. Stammer empfiehlt im Anschluss an diese Mittheilung die Rübenschnitzel vor dem Pressen zu zerkleinern (vgl. S. 613).

Die Bestimmung des Rohrzuckergehaltes in Rüben-

1) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 572.

säften ist durch Inversion und Polarisation, bez. durch gewichtsanalytische Bestimmung des Invertzuckers in den invertirten Säften nach P. Degener[1]) nicht möglich. Er hat gefunden, dass man durch Polarisation der mit Bleiessig geklärten und invertirten Säfte stets einen geringeren Betrag für Zucker bekommt, als er aus der Rechtspolarisation sich ergeben würde. Es ist aber diese Methode der Inversion und Polarisation in einem Fall nicht ohne Nutzen. Es sind Fälle vorgekommen, wo Fabriken Rüben verarbeitet haben, deren Zuckerausbeute zu gewissen Zeiten gegenüber dem durch Polarisation in den Rüben festgestellten Zucker, der in der Fabrik eingeführt war, so grosse Differenzen zeigte, dass dieselben durch die nachweisbaren Verluste kaum gedeckt wurden. Degener hat derartige Rüben untersucht, indem er die Linkspolarisation anstellte und fand dabei ganz bedeutende Differenzen mit der Rechtspolarisation. Während bei normalen Rüben, die sich gut verarbeitet haben, die Linkspolarisation gegenüber der Rechtspolarisation eine Differenz von 1 bis 2,4 Proc. des Zuckergehaltes zeigte, wiesen die erwähnten Rüben Differenzen zwischen 5 bis 7 Proc. auf und zwar ergab die Linkspolarisation so viel weniger Zucker als die Rechtspolarisation nachgewiesen. Dieselbe Differenz machte sich auch in den durch Alkohol gewonnenen Extracten geltend. Es dürfte sich nun in solchen Fällen, wo man Verluste anders gar nicht nachzuweisen vermag, vielleicht empfehlen, die Linkspolarisation auszuführen, um sich Beruhigung über jene zu verschaffen. Eine gewichtsanalytische Bestimmung mittels Fehling'scher Lösung giebt ganz unbrauchbare Resultate. — G. Kottmann[2]) hat eine Quotiententabelle für Rüben und Diffusionssäfte zusammengestellt.

Das Reductionsvermögen der Zuckerarten gegen alkalische Kupferlösungen (Jahresb. 1880 S. 611) hat P. Degener[3]) untersucht. Die Fehling'sche Lösung ist nach ihrer Darstellung eine Lösung von schwefelsaurem Natron, Kupferoxydhydrat, weinsaurem Natronkali und Natronhydrat in Wasser. Basisch weinsaures Kupferoxyd-Natron kann darin nicht wohl angenommen werden, weil dieses Salz von der Zusammensetzung $Cu_3Na_2(C_4H_4O_6)_2O_2.7H_2O$ sich bei der gebräuchlichen Concentration der Fehling'schen Lösung nicht bilden kann. Bringt man eine Lösung von 34,64 Grm. Kupfervitriol in 0,5 Liter Wasser und eine solche von 173 Grm. Seignettesalz, ebenfalls zu 0,5 Liter, zusammen, so entsteht erst nach einiger Zeit ein Niederschlag von weinsaurem Kupfer. Da nun nach Fehling's Vorschrift zu der Lösung des Kupfervitriols die Lösung des Alkalis zugleich mit der des Seignettesalzes gegeben wird, so können sich unter diesen Umständen nicht basisch weinsaures Kupferoxydnatronkali, schwefelsaures Natron und weinsaures Natron bilden, sondern schwefelsaures Natron und Kupferoxydhydrat. Letzteres wird

1) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 516.
2) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 374.
3) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 349 und 793.

durch das Seignettesalz in Lösung erhalten und mag mit demselben irgend ein zur Zeit noch unbekanntes Doppelsalz bilden. Dasselbe wird aber in seiner Zusammensetzung wesentlich von dem oben angegebenen abweichen müssen und es wird demselben wahrscheinlich auch ein anderes chemisches Verhalten, ein anderes Oxydationsvermögen zukommen, und zwar scheint die in der Fehling'schen Lösung enthaltene Doppelverbindung schwieriger reducirbar zu sein als das von Degener angewendete Doppelsalz, so dass durch den Einfluss des freien Alkalis dem reducirenden Zucker schon ein Theil seines Reductionsvermögens genommen ist, bevor jenes noch unbekannte Doppelsalz zur Einwirkung kommt, wodurch die Unzulässigkeit der Fehling'schen Lösung erklärlich wird. Wurde dagegen eine gewogene überschüssige Menge weinsauren Kupfers mit Natronlauge längere Zeit in der Wärme bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction digerirt, abfiltrirt und das Ungelöste gewogen, so zeigte sich, dass sich auf 4 Mol. Natronhydrat genau 3 Mol. weinsaures Kupfer gelöst hatten, entsprechend der Formel: $3C_4H_4O_6Cu.3H_2O + 4NaOH = Cu_3Na_2(C_4H_4O_6)_2.7H_2O + Na_2C_4H_4O_6 + 4H_2O$. 400 Kubikcentim. Normalnatronlauge = 16 Grm. NaOH lösten 80,2 Grm. weinsaures Kupfer, so dass die erhaltene Lösung das fragliche Doppelsalz enthält. Mit einer derart bereiteten, zu 0,5 Liter aufgefüllten Lösung sind die Versuche angestellt worden. Man kann jedoch der Fehling'schen Lösung die gleichen Eigenschaften geben, wie sie obige Lösung von basisch weinsaurem Kupferoxyd-Natron besitzt, wenn man die vorgeschriebene Menge schwefelsaures Kupfer in möglichst wenig Wasser löst, dann so viel Seignettesalz in ebenfalls der geringsten Menge Wasser auflöst, als durch die Gleichung: $2CuSO_4.5H_2O + 2KNaC_4H_4O_6.4H_2O = 2CuC_4H_4O_6.3H_2O + Na_2SO_4.10H_2O + K_2SO_4 + H_2O$ bedingt wird, beide Lösungen zusammen giesst und einige Zeit stehen lässt.

Degener erhielt nun, wenn er auf 1 Mol. schwefelsaures Kupfer 2 Mol. Alkali anwendete, auf 1 Mol. Traubenzucker zwischen 3,5 und 4,3 Mol. Kupferxydul, bei Anwendung von 3 und 4 Mol. Natron auf 1 Mol. Kupfervitriol 5,3 bis 5,4 Mol. Kupferoxyd. In allen Versuchen wurden 5 Mol. Seignettesalz hinzugefügt und $^1/_2$ Stunde im Kochsalzbade erhitzt. Versuche mit obiger Kupferlösung zeigten, dass dieselbe, für sich in einer Lintner'schen Druckflasche erhitzt, nichts abschied, wohl aber schied sich auf Zusatz von Traubenzucker, ebenso behandelt, ein schmutzig grüngelber, nicht zu reinem Kupfer reducirbarer Niederschlag aus. Mit Aetznatron ohne Traubenzucker in der Druckflasche erhitzt, schied sich eine braune Substanz aus; derselbe Versuch unter Zusatz von Seignettesalz gab eine viel geringere dunkelrothe Ausscheidung. Wurde die Lösung mit Traubenzucker längere Zeit im Wasserbade im offenen Kolben gekocht, so ergab sich ein gelbrother, missfarbiger Niederschlag, bei Wiederholung desselben Versuches mit Zusatz von Seignettesalz war der Niederschlag tief roth gefärbt. Weinsaures Kupfer wurde auch bei Gegenwart von Seignettesalz, durch Traubenzucker selbst bei anhaltendem Kochen nicht reducirt. Wurden gewogene Mengen Traubenzucker

mit beliebigen Mengen jener Kupferlösung nach Zusatz von 6 Mol. Seignettesalz (auf Kupfer berechnet) 10, 20 und 30 Minuten im Wasserbade erhitzt, so wurden 0,64, 0,78 und 1,19 Mol. Kupfer ausgeschieden. Von da an vermehrte sich die Menge des letzteren nicht mehr. Es wurde nun chemisch reiner und wasserfreier Traubenzucker in einem Erlenmeyerschen Becherkolben abgewogen, dann die verschiedenen Lösungen von basisch weinsaurem Kupferoxydnatron, Normalnatronlauge und Seignettesalz, sowie das Wasser mittels Pipetten hinzugefügt, das Kölbchen mit einem Kautschuckstopfen, in dessen Durchbohrung ein langes, oben offenes Glasrohr steckte, geschlossen und so vorbereitet in ein kochendes Kochsalzbad gebracht. Nach etwa 30 Minuten wurde der Inhalt noch heiss durch ein Asbestfilter filtrirt, der Rückstand mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, kurze Zeit im Trockenschrank getrocknet und entweder mit Wasserstoff reducirt oder mit Sauerstoff oxydirt. Letzteres musste da vorgenommen werden, wo bei ungenügendem Alkaligehalt organische Substanzen mit niedergerissen waren. Das Asbestfilter trägt auf einem kleinen Platinconus eine Schicht von mit Salpetersäure ausgekochtem und danach geglühten Asbest. Zwischen diese Schicht und den Conus nach Allihn's Vorschlag Glaswolle zu bringen, empfiehlt sich nicht, da durch die heissen alkalischen filtrirenden Flüssigkeiten die Glaswolle rasch angegriffen wird und die meiste Glaswolle Blei enthält, so dass bei der Reduction des Kupferoxyduls im Wasserstoffstrom die ganze Glaswollschicht intensiv schwarz wird von reducirtem Blei bez. Schwefelblei. Beim Filtriren muss man sich hüten, das Filter, wenn man — was fast unumgänglich nothwendig ist — mit der Wasserluftpumpe arbeitet, je trocken laufen zu lassen. Es bilden sich dabei stets Kanäle, durch welche Asbestfäserchen und Theile des Kupferoxyduls verloren gehen. Die Reinigung der Filter bewerkstelligt man mittels ein paar Tropfen Salpetersäure, wenn man Kupferoxydul hat. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether ist es wieder brauchbar. Hat man Kupferoxyd, so entfernt man die stets sehr fest zusammenhängende Schicht desselben erst mechanisch, den letzten Rest mittels etwas Königswasser. Der Platinconus wird dadurch in der Kälte nur schwach angegriffen. Nach den so angeführten Versuchen scheidet Traubenzucker aus Lösungen von basisch weinsaurem Kupferoxyd-Natron, welche auf 3 Atom Kupfer weniger als 4 Mol. freien Alkalis und 16 bezieh. 18 Mol. Seignettesalz enthalten, bei $^1/_2$stündiger Kochdauer wechselnde Mengen eines Kupferoxyduls aus, mit welchem stets zugleich organische Substanz fällt. Bei den Versuchen mit ungenügendem Alkalizusatz ging der Reduction des Kupferoxydes stets eine mehr oder weniger starke gelblichgrüne Trübung der Flüssigkeit vorauf. Bei Anwendung von 4 Mol. freien Alkalis und 16 oder 18 Mol. Seignettesalz werden bei $^1/_2$stündiger Kochdauer Mengen reinen Kupferoxyduls ausgeschieden, welche fast ganz genau dem Molecularverhältniss von 1 Mol. Traubenzucker auf 6 Mol. Kupferoxyd entsprechen. Bei Anwendung von 6 Mol. freien Alkalis und 16 oder 18 Mol. Seignettesalz werden bei $^1/_2$stündiger Koch-

dauer genau 6 Mol. Kupferoxyd durch 1 Mol. Traubenzucker reducirt. Eine noch grössere Menge von Alkali scheint bis zu einer gewissen Grenze ohne schädlichen Einfluss zu sein. Die Reaction ist bei Anwendung von 4 Mol. freien Alkalis nach 15 Minuten langem Kochen noch nicht beendet. Bei Anwendung von 6 und besonders von mehr als 6 Mol. Alkali scheint sie sich bedeutend rascher zu vollziehen. Die Menge des zugesetzten weinsauren Kalinatrons ist aus noch unbekannten Gründen von wesentlichem Einfluss auf die Vollständigkeit der Reaction. Bei 16 oder 18 Molekülen erfolgt die Ausscheidung des Kupferoxyduls bei Gegenwart von 4 und mehr Molekülen freien Alkalis vollständig und frei von organischen Beimengungen. Bei gänzlicher Abwesenheit von Seignettesalz sind die Niederschläge hellroth gefärbt, sonst dunkelroth. Die Concentration scheint ganz ohne Einfluss innerhalb gewisser Grenzen zu sein. Bei zu starker Concentration würden natürlich die Wirkungen, welche concentrirte Alkalien auf organische Substanzen und auf Kupferlösungen ausüben, zur Geltung kommen.

Um die Richtigkeit der Fehling'schen Lösung festzustellen, verwendet C. Arnold[1]) das Volhard'sche Verfahren zur Kupfertitrirung mit Rhodanammonium. Man verdünnt 10 oder 20 Kubikcentim. Fehling'scher Lösung mit der 5fachen Menge Wasser, tropft concentrirte Schwefelsäure hinzu, bis die tiefblaue Färbung in helles Grünblau übergeht, und erhitzt zum beginnenden Kochen. Nun wird die Flamme gelöscht, Schwefligsäure und dann Rhodanlösung zugefügt, wie Volhard angegeben hat. Die Farbenveränderung, welche beim Titriren reiner Kupferlösungen den genügenden Zusatz von Rhodanlösung erkennen lässt, findet hier nicht statt. Offenbar wird man dieses Verfahren auch nicht bei Zuckerbestimmungen anwenden können, wenn der Endpunkt unsicher zu erkennen ist (vgl. Jahresb. 1880 S. 611).

Aus seinen Versuchen über den Einfluss der im Rohr- und Rübenzucker enthaltenen organischen Nichtzuckerstoffe auf alkalische Kupferlösung schliesst J. H. Tucker[2]), dass dieselbe in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann, so dass eine Abscheidung der organischen Stoffe mit basisch essigsaurem Blei nur dann nöthig ist, wenn sie in grosser Menge vorhanden sind und es auf sehr genaue Resultate ankommt.

Nach Versuchen von J. Habermann und M. König[3]) über die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten wird reines Kupferoxydhydrat durch Kochen mit den wässerigen Lösungen von Lävulose, Dextrose, Invertzucker und Rohrzucker zu Kupferoxydul reducirt. Die Reduction fängt bei Lävulose, Dextrose und Invertzucker fast sofort nach beginnendem Sieden der Flüssigkeit an und verläuft bei Lävulose und Invertzucker sehr rasch, bei Dextrose hingegen ziemlich langsam. Beim Rohrzucker beginnt sie erst nach

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. 231.
2) Chemic. News 44 p. 99.
3) Wiener akadem. Anzeig. 1881 p. 18.

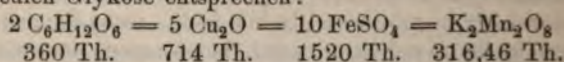
mehrstündigem Kochen der Flüssigkeit, d. i. wahrscheinlich nachdem der Rohrzucker invertirt wurde. Als Oxydationsprodukte wurden bisher bei allen genannten Zuckerarten beobachtet: Kohlensäure, Ameisensäure, Glycolsäure und ein amorpher Rest, welcher neben noch unzersetztem Zucker eine oder auch vielleicht mehrere Säuren enthält, deren Kalk- und Barytsalze aus wässeriger Lösung durch Alkohol gefällt werden können und welche mit Bleiessig einen reichlichen Niederschlag geben. Die Natur dieser Säuren konnte bisher nicht vollständig festgestellt werden. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Kupferoxydhydrat und Barythydrat bilden sich aus den genannten Zuckerarten allem Anscheine nach ausschliesslich nur die oben angegebenen Säuren, doch verläuft der Process, namentlich bei Dextrose, viel schneller als in den rein wässerigen Lösungen. Auch auf den Milchzucker wirkt reines Kupferoxydhydrat unter den angegebenen Verhältnissen ein.

Nach W. Müller und J. Hagen ist es nothwendig bei Zuckertitrirungen mit Knapp'scher Lösung (Jahresb. 1880 S. 616) diese zu verdünnen und die Zuckerlösung allmählich zuzusetzen. Wenn sie unverdünnt angewandt wurde, zeigte 1 Kubikcentim. immer weniger als 2,5 Milligrm. Traubenzucker an. Wurde sie dagegen verdünnt, z. B. mit dem vierfachen Volum Wasser, so erhielten die Verf. immer bei der Anwendung 1 bis 0,1procentiger Zuckerlösungen befriedigende Resultate, aber nur in dem Falle, dass die Zusetzung der Zuckerlösungen allmählich geschah.

Die Bestimmung des Zuckers im Sorghum (S. 706) geschieht in Nordamerika nach P. Collier[1]) mittels Fehling'scher Lösung und Kaliumpermanganat. Gewöhnlich werden zwei Proben Sorghumstengel genommen, der durch die ganze Entwickelung der Pflanzen gekennzeichnete Reifezustand, das Gewicht der unabgestreiften, sowie dasjenige der abgestreiften und geköpften Stengel festgestellt; die Differenz ergiebt die Masse der Blätter und Köpfe. Ferner wird ermittelt durchschnittliche Länge und Durchmesser der abgestreiften Stengel. Letztere werden getheilt, so dass die oberen und die dicken unteren Enden gleich viel wiegen, und nun wird die durchschnittliche Länge der dünnen oberen, sowie der dicken unteren Enden festgestellt; dieselben werden getrennt analysirt. Zu diesem Behufe schneidet man sie mit einem Hackmesser fein, zerquetscht in einem eisernen Mörser und presst bei hohem Drucke. Der ausgepresste Saft wird gewogen. 100 Kubikcentim. desselben werden durch Zusatz einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd und Wasser auf 125 Kubikcentim. gebracht und durch trockenes Papier filtrirt. Zur Bestimmung der Glykose werden 10 Kubikcentim. der filtrirten Flüssigkeit mit einem beträchtlichen Ueberschuss Fehling'scher Lösung auf dem Wasserbade

1) Wm. G. Le Duc; Letter of the commissioner of agriculture to the Hon. Ino. W. Johnston, chairman of the comittee of agriculture U. S. Senate on Sorghum Sugar. Washington. Government printing office 1880; Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 p. 144.

mit eingestelltem Thermometer auf nicht mehr wie 75° erhitzt. Bei dieser Temperatur soll Rohrzucker nicht auf Fehling'sche Lösung einwirken. 5 Kubikcentim. des Filtrates vom Bleiniederschlage werden durch halbstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure invertirt und sodann ebenfalls mit einem grossen Ueberschuss Fehling'scher Lösung erhitzt. Das zuerst gefällte Kupferoxydul entspricht der vorhandenen Glykose, das in der zweiten Probe gefällte der Summe aus vorhanden gewesenem und durch die Inversion entstandenem reducirenden Zucker. Dasselbe wird in jedem Falle durch Decantation und Filtration durch feines Papier mit heissem Wasser sorgfältig gewaschen, in einer durch Schwefelsäure stark sauren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd gelöst und die Menge des hierdurch gebildeten Eisenoxydulsalzes durch Titriren mit übermangansaurem Kali festgestellt. Nach den von Collier gegebenen Gleichungen würde jedes Molecül verbrauchten Permanganates zwei Molecülen Glykose entsprechen:



$$2\,C_6H_{12}O_6 = 5\,Cu_2O = 10\,FeSO_4 = K_2Mn_2O_8$$
$$360\text{ Th.} \quad 714\text{ Th.} \quad 1520\text{ Th.} \quad 316{,}46\text{ Th.}$$

Den zur Erzielung der Endreaction erforderlichen Ueberschuss von Permanganat ermittelt jeder Beobachter zweckmässig besonders, um denselben in Abzug bringen zu können.

Nach H. Schulz[1]) ist die Aschenbestimmung von Rohzucker mittels Schwefelsäure, welche 1864 von Scheibler angegeben wurde, jetzt allgemein in Deutschland, England und Frankreich angenommen. Man verwendet meist 3 Grm. einer guten Durchschnittsprobe. — J. Schulz bemerkt dazu, dass die Herstellung eines gleichmässigen Untersuchungsmusters von Rohzucker nicht, wie bei anderen Untersuchungsobjekten gebräuchlich ist, durch Mischen mit einem Pistill in einem Porzellanmörser oder einer Porzellanschaale vorgenommen werden darf, indem sich dabei der den Zuckerkrystallen anhaftende klebrige Syrup, welcher hauptsächlich die Salze enthält, an den Wandungen ansetzt, und dementsprechend der Gehalt an Asche in dem Muster wesentlich vermindert wird, was nach angestellten Versuchen mehrere Zehntel Procent betragen kann. Es muss eine genügende Menge Schwefelsäure angewendet werden, so dass die abgewogenen 3 Grm. Zucker vollständig damit durchfeuchtet sein müssen. Bei nicht hinreichendem Zusatz von Schwefelsäure kann leicht beim Veraschen ein Theil kohlensaures Salz sich bilden und dadurch das Resultat zu niedrig ausfallen. Ferner darf die schwefelsaure Asche nicht geschmolzen sein, was unter gewissen Umständen, besonders bei Anwendung zu starker Hitze beim Veraschen, durch Bildung von Schwefelkalium veranlasst, eintreten kann.

Die von den Aeltesten der Magdeburger Kaufmannschaft am 25. Januar 1881 erlassenen Normen für das Zuckerexport-

1) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 512 und 516.

geschäft, werden von den Rohzuckerfabrikanten allgemein abgelehnt [1]).

Linke [2]) kritisirt scharf das bisherige Verfahren der Probenahme beim Zuckerhandel. Er empfiehlt, nachdem man den Zucker, besonders Nachprodukte und niedrig polarisirende Rohzucker durch irgend eine Siebvorrichtung so sorgfältig als möglich von allen Syrupknoten befreit hat und eine Verkaufspartie fertig ist, eine zwei- bis dreimalige Mischung durch Umstechen und kreuzweises, breitwürfiges Uebereinanderwerfen durch 8 bis 10 Mann vornehmen zu lassen, dann das Anstellungsmuster mit einem möglichst langen und dünnen, etwa 15 Millim. weiten Probestecher, aus möglichst vielen, vielleicht 50 bis 70 Stellen aus dem Haufen zu nehmen und je den ganzen Inhalt des Probestechers zum Mischmuster zu verwenden, dieses dann gut mit der Hand oder noch besser mit einem Spatel nach etwaigen kleinen Knötchen zu untersuchen, diese zu zerdrücken, gut durchzumischen und dann davon das Büchsenmuster in grösseren Blechbüchsen, nicht Pappbüchsen, wie dies viel geschieht, zu nehmen. Ganz ebenso müsste dann mit gleichem Probestecher aus 50 bis 70 Säcken das Ausfallmuster gezogen und hergestellt werden; vor allen Dingen ist aber besonders im Winter die Mischung der Muster in demselben Raume, in dem der Zucker liegt, vorzunehmen. Es wäre ja vielleicht auch noch auf die Verpackung des Musters das Augenmerk zu richten und besonders darauf zu sehen, dass für Anstellungs- und Ausfallsmuster nur ganz dichtschliessende Büchsen von Blech oder vielleicht die neuerdings von A. Sauerzapf in Dresden empfohlenen Hartgummischachteln, welche luftdicht schliessen, zur Verwendung kämen. — Im Anschluss hieran hebt Drenckmann hervor, dass die Unterschiede bei Lagerzucker weniger durch Aufnahme von Wasser entstehen, als dadurch, dass sich Zucker während des Lagerns ausdeckt, indem die Syruptheile ablaufen und die oberen Zonen der Zuckerfässer zuckerreicher sind als die unteren. Da wäre doch zu berücksichtigen, dass von den Probenehmern die unteren und oberen Theile der Säcke bez. Fässer gleichmässig zur Probenahme benutzt werden. Ferner müssen Probenahme und Verwiegung gleichzeitig an demselben Ort ausgeführt werden, wenn Differenzen vermieden werden sollen.

Das Titrageverfahren bespricht F. Böckmann [3]). Man hat in Belgien und Frankreich einen 88-grädigen Zucker als Ausgangspunkt der Berechnung gewählt, d. h. nicht einen 88 Proc. polarisirenden, sondern einen solchen Zucker, welcher nach Abzug des Aschencoefficienten vom Rohrzuckergehalt 88 Grade hat, oder mit anderen Worten: dessen Titrage 88 ist. Ursprünglich fand man die Titrage (Grädigkeit), indem man den betreffenden Zucker polarisirte und seinen Aschengehalt ermittelte. Letztere Zahl wurde mit 5 multiplicirt und der so erhaltene

1) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 154, 232, 314 und 530.
2) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 535.
3) Deutsche Zuckerindustrie 1881 p. 1060.

Aschencoefficient vom Zuckergehalt abgezogen. Die hierbei gefundene Zahl (Titrage) sollte den Raffinationswerth (das Rendement), d. h. die bei der Raffination zu gewinnende Gewichtsmenge krystallisirten Zuckers mehr oder weniger genau darstellen. Davon abgesehen, dass die Titrage durchaus keinen zuverlässigen Maassstab für Beurtheilung des Rendements in die Hand giebt, konnte man der Ermittelung der Titrage auf dem beschriebenen Wege keinen weiteren Vorwurf machen. Seit 10 Jahren etwa ist nun aber an Stelle obiger Methode eine neue getreten, welche mit Umgehung einer polarimetrischen Bestimmung des Rohrzuckers denselben vielmehr aus der Aschen- und Wasserbestimmung durch Differenz finden lässt. Man ermittelt zunächst nach bekannten Methoden die Asche und das Wasser des Zuckers, erstere nach dem Scheibler'schen Verfahren, letzteres durch Trocknen von 5 Grm. Zucker im Trockenschrank bei 100°. Mit diesen beiden Bestimmungen ist die Analyse beendigt. In nach allgemeiner Uebereinkunft der Handelschemiker festgestellten Tabellen liest man aus dem gefundenen Aschengehalte den Gehalt an „Inconnu“ ab. Dieses „Inconnu“, welches dem organischen Nichtzucker entsprechen soll, findet man bei niederem Aschengehalt annähernd durch Multiplikation des letzteren mit 0,8. Bei steigendem Aschengehalte wächst aber dieser Multiplikationsfaktor und bei allen Zuckern, welche mehr als 2,5 Proc. Asche haben, also namentlich bei den zweiten Produkten, wird das „Inconnu“ als gleich dem gefundenen Aschengehalt angenommen. Man addirt Asche, Wasser und „Inconnu“ zusammen und zieht die Summe von 100 ab. Die gefundene Differenz repräsentirt den Rohrzucker. Von letzterem wird der Aschencoefficient abgezogen und die schliesslich erhaltene Zahl als Titrage notirt. Man habe beispielsweise gefunden: 1,81 Proc. Wasser und 1,93 Proc. Asche, so findet man in den genannten Tabellen den Aschengehalt von 1,93 Proc. entsprechend einem Gehalt von 1,80 Proc. Inconnu. Folglich hat man:

Wasser .	= 1,81 Proc.
Asche .	= 1,93 „
Inconnu .	= 1,80 „
Summe	= 5,54 Proc.

Diese Zahl von 100 abgezogen giebt 94,46 Proc. Rohrzucker. Als Titrage findet man 94,46 — (1,93 × 5) = 84,81°. Nach den neuen Bedingungen der Raffinerie française wird das Rendement mit dem Coefficient 4 für den Aschengehalt und mit dem Coefficient 2 für den Gehalt an Glykose berechnet. Von diesem Rendement, bei welchem die Bruchtheile eines Grades unberücksichtigt bleiben, werden 1,5 Proc. als Verlust abgezogen und werden die Facturen nach der in dieser Weise ermittelten Titrage festgestellt. Wie wenig zuverlässig dieses Verfahren ist mögen folgende Beispiele zeigen.

Rohzucker A polarisirte 94,0 Proc. bei einem Aschengehalt von 1,73 Proc. Seine Titrage ist demnach 85,35° (Coefficient 5) oder 85,7° (Coefficient 4 mit Abzug von 1,5 Proc. déchet), bez. 87,08° (Coefficient

ohne Abzug von 1,5 Proc. déchet). Derselbe Zucker ergab bei Anvendung der Differenz-Methode folgende Werthe:

Asche .	= 1,73 Proc.
Wasser .	= 1,73 „
Inconnu .	= 1,60 „
Summe	= 5,06 Proc.

Demnach 94,94 Proc. Rohrzucker (statt 94 Proc.). Hieraus berechnet ich seine Titrage zu 86,29° (Coefficient 5) oder zu 86,7 (Coefficient 4 nit Abzug von 1,5 Proc. déchet), bez. 88,02 (Coefficient 4 ohne Abzug von 1,5 Proc. déchet). Rohrzucker C polarisirte 92,7 Proc. Die Differenz-Methode ergab:

Wasser .	= 1,87 Proc.
Asche .	= 1,93 „
Inconnu .	= 1,80 „
Wasser	= 5,60 Proc.

Demnach Rohrzucker: 94,40 Proc. (statt 92,7 Proc.).

Nach Brilka[1]) finden wir in den Melassen kein festes Verhältniss wischen Asche und Zucker, vielmehr wechselt dasselbe von 1 : 3,6 bis ,47, nirgend aber finden wir auch nur annähernd das Verhältniss 1 : 5 nd müssen somit die Meinung, dass 1 Th. Asche 5 Th. Zucker unrystallisirbar mache, aufgeben. Die beim Titrageverfahren ausgeführte schenbestimmung ist fehlerhaft, der Abzug von ein Zehntel der gefunenen Asche nicht zutreffend, ein Umstand, welcher namentlich bei schenreichen Zuckern ins Gewicht fällt. Ein Rohzucker 3. Produkt atte z. B. folgende Zusammensetzung:

Zucker	92,70 Proc.
Wasser	2,06 „
Asche, kohlensaure . .	2,855 „
Asche, schwefelsaure .	3,551 „

Die kohlensaure Asche verhält sich darin zur schwefelsauren wie 0,4 : 100. Das Rendement nach ein Zehntel Abzug von der schwefelsuren Asche berechnet sich mit 76,8 Proc., während es nach dem wirkchen Aschengehalt 78,4 Proc. ausmacht. Hier sehen wir eine Differenz on 1,6 Proc., oder eine Minderbewerthung des Rohzuckers in Folge hlerhafter analytischer Methode von 80 Pfennigen für den Centner, enn wir Fünfer-Regulirung annehmen. Auf dem deutschen Zuckerarkt werden die Rohzucker nach der Polarisation schlechthin geandelt. Legen wir nun z. B. an folgende Rohzucker, beides erste rodukte:

Rohzucker A.		Rohzucker B.	
,0 Zucker	90,5	95,0 Zucker	84,5
,5 Wasser		1,5 Wasser	
,9 Asche		2,1 Asche	
,6 organischer Nichtzucker		1,4 organischer Nichtzucker	

1) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 524.

Aschencoefficient vom Zuckergehalt abgezogen. Die hierbei ge
Zahl (Titrage) sollte den Raffinationswerth (das Rendement), d
bei der Raffination zu gewinnende Gewichtsmenge krystallisirte
mehr oder weniger genau darstellen. Davon abgesehen, dass d
durchaus keinen zuverlässigen Maassstab für Beurtheilung d
ments in die Hand giebt, konnte man der Ermittelung der T
dem beschriebenen Wege keinen weiteren Vorwurf ma
10 Jahren etwa ist nun aber an Stelle obiger Methode eine n
welche mit Umgehung einer polarimetrischen Bestimmun
zuckers denselben vielmehr aus der Aschen- und Was
durch Differenz finden lässt. Man ermittelt zunächst n
Methoden die Asche und das Wasser des Zuckers, ers
Scheibler'schen Verfahren, letzteres durch Trockn
Zucker im Trockenschrank bei 100°. Mit diesen beide
ist die Analyse beendigt. In nach allgemeiner U
Handelschemiker festgestellten Tabellen liest man au
Aschengehalte den Gehalt an „Inconnu" ab. Dieses „I
dem organischen Nichtzucker entsprechen soll, findet
Aschengehalt annähernd durch Multiplikation des let
steigendem Aschengehalte wächst aber dieser Multip
bei allen Zuckern, welche mehr als 2,5 Proc. Asche
lich bei den zweiten Produkten, wird das „Inconnu
fundenen Aschengehalt angenommen. Man addirt
„Inconnu" zusammen und zieht die Summe von 10
Differenz repräsentirt den Rohrzucker. Von letzt
coefficient abgezogen und die schliesslich erhal
notirt. Man habe beispielsweise gefunden: 1
1,93 Proc. Asche, so findet man in den genannt
gehalt von 1,93 Proc. entsprechend einem Geha
Folglich hat man:

Wasser .	= 1,81 Pro
Asche .	= 1,93 „
Inconnu .	= 1,80 „
Summe	= 5,54 Pr

Diese Zahl von 100 abgezogen giebt 94,
Titrage findet man 94,46 — (1,93 × 5) =
Bedingungen der Raffinerie française wir
Coefficient 4 für den Aschengehalt und m
Gehalt an Glykose berechnet. Von die
die Bruchtheile eines Grades unberücksic
als Verlust abgezogen und werden die Fa
ermittelten Titrage festgestellt. Wie w
ist mögen folgende Beispiele zeigen.

Rohzucker A polarisirte 94,0 Pr
1,73 Proc. Seine Titrage ist demnach
(Coefficient 4 mit Abzug von 1,5 Pro

theilt durch 100 minus dem Quotienten der Melasse, und die quantitative Ausbeute an Melasse ist stets gleich: 100 minus dem Quotienten des eingeschmolzenen Rohzuckers, getheilt durch 100 minus dem Quotienten der Melasse. Die Ausbeute an Raffinade sowie an Melasse aus einem gegebenen Rohzucker hängt somit allein ab von dem Quotienten oder der Reinheit dieses Rohzuckers und von dem Quotienten oder der Reinheit der erzeugten Melasse. In den oben angeführten Rohzuckern hat Rohzucker A einen Reinheitscoëfficienten von 98,4; Rohzucker B hat einen solchen von 96,4. Das Nachprodukt A hat einen Quotienten von 97,4 und das Nachprodukt B hat einen Quotienten von 96,7. Wenden wir auf diese Beispiele die eben entwickelten theoretischen Formeln an und sagen wir, die Zucker seien alle in einer Raffinerie verarbeitet, deren Melasse den Quotienten 60 ergeben hat, so hat der Rohzucker A ein theoretisches Rendement für diese Raffinerie von $\frac{98,4 - 60}{100 - 60}$

$= 96,0$ Proc. Raffinade und $\frac{100 - 98,4}{100 - 60} = 4,0$ Proc. Melasse.

Das heisst: 100 Th. Trockensubstanz von dem Rohrzucker A geben 96,0 Th. Raffinade und 4,0 Th. Melasse trocken gedacht. Der Rohzucker B giebt 91,0 Proc. Raffinade und 9 Proc. Melasse trocken gedacht. Das Nachprodukt A giebt 93,5 Proc. Raffinade und 6,5 Proc. Melasse trocken gedacht, und endlich das Nachprodukt B giebt 91,75 Proc. Raffinade und 8,25 Proc. Melasse trocken gedacht. Auf diese einfache theoretische Betrachtung sich stützend, ist jede Raffinerie, die ihre Melasse kennt, in der Lage, die relativen Werthe der Rohzucker für sie zu beurtheilen und zu bemessen. Stellen wir nun die Polarisation den Ergebnissen der theoretischen Betrachtung gegenüber, so finden wir, dass dieselbe als Maass für den Werth von Rohzucker durchaus unzulänglich und ungerecht ist. Der Rohzucker B, welcher theoretisch 91 Proc. Raffinade und 9 Proc. Melasse geben muss, soll nach der Polarisation ebenso theuer bezahlt werden, wie Rohzucker A, der uns 96 Proc. Raffinade und nur 4 Proc. Melasse liefert. Und das Nachprodukt B, das uns theoretisch 91,75 Proc. Raffinade und 8,25 Proc. Melasse liefert, soll theurer bezahlt werden als das Nachprodukt A, welches uns 93,5 Proc. Raffinade und nur 6,5 Proc. Melasse giebt, weil jenes 95,4 und dieses nur 94,5 polarisirt. Anders dagegen stellt sich die Basis 88 Proc. Rendement der Theorie gegenüber. Diejenigen Rohzucker, also Rohzucker A und Nachprodukt A, welche von der Theorie als die besseren nachgewiesen, bezeichnet auch die Basis 88 Proc. als die bessere, und umgekehrt. Das Titrageverfahren hat somit die Theorie auf seiner Seite. Mit dem Aschengehalt der Rohzucker geht der Gehalt an organischem Nichtzucker Hand in Hand. Der Aschengehalt steht nicht in einem constanten Verhältniss zum organischen Nichtzucker, aus der Praxis aber hat man die Erfahrung geschöpft, dass die aschenreichen Rohzucker im Allgemeinen auch reichhaltiger an

organischem Nichtzucker sind als die aschenarmen. Die nothwendige Folge davon ist, dass die aschenarmen Rohzucker mehr Raffinade und weniger Melasse liefern müssen als die aschenreicheren. Daraus erklärt sich die annähernde Anlehnung der Basis 88 an die Theorie, obwohl ihre Principien mit dieser weiter nichts gemein haben. Diese Basis schädigt und übervortheilt uns aber, denn mit dem unscheinbaren Beiwort „aschengünstig" gehen unsere besten Rohzucker und Nachprodukte ins Ausland. Unsere aschengünstigen Rohzucker (im Allgemeinen die Exportwaare) werden zu niedrig, während unsere aschenungünstigen Rohzucker (im Allgemeinen die Consumwaare) zu hoch bewerthet. Der Export mit seiner Vermittlerin der Basis 88 Proc. einerseits, und unsere einheimischen Handelsgebräuche andererseits haben diesen Missstand geschaffen. Dieser Sachverhalt mag nicht wenig zu den Misserfolgen unserer Raffinerien beitragen. Jedenfalls kann man als einen allgemein gültigen und untrüglichen Maassstab für die relativen Werthe von Rohzucker die Basis 88 Proc. nicht empfehlen, weil ihr eine wissenschaftliche Berechtigung dazu abgeht, und weil sie in ihrer analytischen Ausführung nicht correct genug ist. — E. O. v. Lippmann[1]) hat obige Berechnungsweise auf seinen Raffinationsversuch (S. 657) angewendet und zeigt, dass die erhaltenen Zahlen für alle praktischen Zwecke vollkommen ausreichend übereinstimmen.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes des Scheideschlammes nach Scheibler's Extractionsmethode (Jahresbericht 1880 S. 607) ist von A. Nord[2]) versucht worden. Diese durch die Schlammentzuckerungsverfahren mehr in den Vordergrund getretene Bestimmung ist wohl meist nach dem von Scheibler (im Jahre 1869) angegebenen Verfahren ausgeführt, nach welchem neben gleichzeitiger Wassergehaltsbestimmung eine Probe des zu untersuchenden Schlammes mit Wasser angerührt und dann mit Kohlensäure saturirt wurde. Hierbei wird eine ziemlich dunkel gefärbte, braune Lösung erhalten, deren Aussehen schon deutlich genug beweist, dass fremdartige Stoffe wieder in Lösung übergeführt werden, welche bei der Scheidung durch den Aetzkalk aus dem rohen Safte ausgeschieden worden sind. Abgesehen von der sehr verdünnten Lösung und der dadurch geschaffenen Fehlerquelle wird nun die ohnehin schon vorhandene Unsicherheit in Betreff etwaiger ausser Zucker noch vorhandener, optisch wirksamer Stoffe hierdurch noch vergrössert, und es würde mithin auch bei dieser Art von Untersuchungen die Anwendung des neuen Scheibler'schen Extractionsverfahrens sehr vortheilhaft sein. Die Auslaugung des zweckmässig zerkleinerten Schlammes gelingt nun sehr leicht und vollständig; jedoch bietet die Nothwendigkeit, den im Schlamme vorhandenen Aetz- oder Zuckerkalk unschädlich zu machen, einige Hindernisse dar. Eine Anzahl von Versuchen, die mit Scheideschlamm von verschiedenartiger

1) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 883.
2) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 7 p. 8.

Beschaffenheit ausgeführt wurden, ergab nun, dass man durch einen Zusatz von Ammoniumcarbonat zu dem Schlammbrei in viel einfacherer Weise diesen Zweck erreicht, wie durch die weit umständlichere Saturation desselben mit Kohlensäure. Während die nach der Saturation des Schlammbreies mit Kohlensäure abfiltrirte Lösung sehr dunkel gefärbt erscheint, zeigt die bei Anwendung von Ammoniumcarbonat erhaltene nur eine schwach weingelbe Farbe. Auch ist das spec. Gew. der letzteren ein sehr geringes, so dass eine Wiederauflösung bereits abgeschiedener fremder Stoffe nicht stattzufinden scheint. Ob man den Schlammbrei erhitzt, oder die Operation auf kaltem Wege ausführt, scheint gleichgültig zu sein, denn Nord erhielt in beiden Fällen die nämlichen Zahlen. Wohl aber hat man Sorge zu tragen, die Lösung vor dem Klären mit Bleiessig durch Essigsäure zu neutralisiren, da sonst die Polarisation bedeutend niedriger ausfällt. Bei einem Zusatz von 1 Grm. Ammoniumcarbonat auf 50 Grm. Schlamm und 200 Grm. Wasser drehte die Lösung ohne vorherige Neutralisation 1,8^0, wogegen sich nach gehöriger Neutralisation mit Essigsäure eine Drehung von 3,0^0 ergab. Man wägt in einer nicht zu kleinen Porzellanschale 20 Grm. von der zu untersuchenden, vorher gut durchgemischten Schlammprobe ab und verreibt sie mittels eines kleinen Pistilles, um etwa vorhandene Klümpchen zu zerdrücken, sucht aber die Masse möglichst am Boden der Schale zu halten, ohne sie zu sehr über die Wandungen zu verbreiten. Hierauf wird eine hinreichende Menge von Ammoniumcarbonat, etwa 0,2 Grm. oder auch mehr, in etwas Wasser gelöst hinzugefügt und gut untergemischt, ferner ungefähr 20 Grm. Sand hinzugefügt, sorgfältig gemischt, um alle möglicherweise noch vorhandenen Klümpchen zu zertheilen und sämmtliche Schlammtheilchen mit dem Ammoniumcarbonat in Berührung zu bringen. Nunmehr wird die Schale sammt dem Pistill auf ein Wasserbad oder an einen anderen passenden, mässig warmen Ort gestellt, um die Masse auszutrocknen. Die halb trockene, noch etwas teigartige, jedoch nicht mehr an der Schale haftende Masse sticht man mittels des Spatels von der Schale und dem Pistill los und zerkleinert sie vorsichtig zu ungefähr erbsengrossen Stückchen, ohne zu viel Pulver zu erzeugen, worauf man vollends austrocknen lässt. Die Extractionsröhre versieht man zweckmässig mit einem doppelten Filzscheibchen oder auch noch mit einer kleinen, aus Filtrirpapier gefertigten Kapsel, um das Hindurchdringen feiner Schlammtheilchen zu verhindern, welche beim Kochen leicht ein heftiges Stossen veranlassen. Ausserdem mischt man in einem Gläschen etwa 15 Grm. Wasser und 20 Grm. Alkohol. Nach vollendetem Austrocknen der in der Schale befindlichen Brocken werden diese nun mittels des Trichters in die Extractionsröhre eingefüllt. Die in die Röhre eingefüllte Substanz wird jetzt zweckmässig mit einer Schicht von zusammengeknäueltem Filtrirpapier bedeckt, um ein Zerfallen der Stückchen beim Aufgiessen des verdünnten Alkohols und die Bildung einer gleichmässigen Sandschicht zu verhindern. Von jenem tröpfelt man nun eine kleine Menge hinein, welche eben hinreicht, die Substanz zu durchfeuchten;

den Rest der Flüssigkeit benutzt man dazu, Schale und Pistill zu reinigen. Die zuletzt noch der Schale und dem Pistill anhaftenden Schlammtheilchen, welche durch den Alkohol nicht abgelöst werden, reibt man mit einem aus Filtrirpapier gedrehten Kügelchen, welches man mit einer Pincette ergreift, ab und wirft den Papierballen ebenfalls in die Röhre hinein. Ist auf diese Weise der ganze Inhalt der Schale in die Röhre hineingebracht worden, so wird der etwa noch übrig gebliebene Alkohol nachgegossen, der Rückflusskühler aufgesetzt und die Extraction in bekannter Weise ausgeführt. Dieselbe ist innerhalb einer halben Stunde vollständig beendet. Bei etwa eintretender Verstopfung braucht man nur für einige Minuten die Lampe zu entfernen. Sobald sich die Alkoholdämpfe im Apparat verdichten, pflegt die in der Extractionsröhre angesammelte Flüssigkeit in einem zusammenhängenden Strahle abzufliessen und die Operation hinterher anstandslos zu verlaufen.

Nach K. Stammer[1]) ist bei der Untersuchung des Zuckerkalkes die Bestimmung des absoluten Zuckergehaltes, des Kalkes oder der Alkalität und der scheinbaren Reinheit erforderlich. Man wiegt in einem kleinen Porzellanmörser das halbe Normalgewicht Zuckerkalk ab, reibt mit etwas Wasser zu einem möglichst gleichförmigen Brei an und setzt tropfenweise mittels einer Pipette Eisessig zu, so dass die Lösung nicht sauer wird. Dabei ist Phenolphtaleïn als Indicator nicht geeignet, wohl aber Rosolsäure. Die Lösung soll schliesslich schwachsauer sein. Es ist vorgekommen, dass das Filtrat nach dem Niederschlag durch Bleiessig, welches zuweilen etwas trübe läuft und das man mit Essigsäure aufzuhellen pflegt, mit dieser Säure einen ganz ausgesprochen starken Niederschlag gegeben hat. Man muss in solchen Fällen blos eine ganz geringe Menge Bleiessig hinzusetzen oder gar keine. Man bekommt allerdings eine Lösung, die vielfach so dunkel gefärbt ist, dass die Polarisation eine schwierige ist. Wenn man normalen Zuckerkalk hat, ist aber die Lösung so farblos, dass man sie in doppelter Röhre im Schatteninstrument polarisiren kann. Wenn man aber zuviel Essigsäure genommen hat, bekommt man eine Lösung, die so dunkel ist, dass man halbe Röhren nehmen muss. Es ist dann besonders das Halbschatteninstrument (S. 712) zu empfehlen. Zur Bestimmung des Kalkes zerreibt man 2 Grm. im Mörser mit Normalsalpetersäure und Rosolsäure als Indicator. Zur Bestimmung der Reinheit wird der Zuckerkalk mit 1,5 bis 2 Th. heissem Wasser gemischt und im Wasserbade bei 60 bis 80^0 saturirt. Nach dem Absetzen wird die klare Lösung unter Zusatz von Essigsäure, ohne Bleiessig, polarisirt.

Den Einfluss der Nichtzuckerstoffe auf die Spindelung besprechen H. Bodenbender und H. Steffens[2]). Darnach ist im Allgemeinen die Erhöhung der Saccharometergrade über den wirklichen Gehalt an Trockensubstanz hinaus um so erheblicher, je

1) Zeitschrift des Ver ker des deutschen Reichs 1881 p. 498.
2) Zeitschrift des Ver ker des deutschen Reichs 1881 p. 806.

grösser der Unterschied des spec. Gew. von Zucker und Beimengung ist, so dass bei geringerer Concentration etwas höhere Quotienten gefunden werden als bei grösserer; diese Unterschiede sind aber keineswegs allein maassgebend und können nicht als Grundlage einer Rechnung dienen; vielmehr gleichen sich in ihrem Verhalten gegen Zuckerlösungen die verschiedenen Salze aus, so dass ein specifisch schweres Salz oft gleiche, sogar höhere Quotienten liefert als die Lösung eines specifisch leichteren Salzes mit Zucker. Die untersuchten Salze bewirkten sämmtlich eine Contraction der Lösung und ordnen sich nach diesem Vermögen in nachstehender Reihenfolge: Chlorbaryum, Chlorkalium, Chlornatrium, kohlensaures Kalium, schwefelsaures Magnesium, kohlensaures Natrium. Die Contraction ist der Concentration proportional.

H. Pellet und L. Legrand[1]) zeigen, dass Aräometer, welche in Osmoseflüssigkeiten eintauchen, schon innerhalb weniger Tage erheblich leichter werden und somit falsch zeigen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Syrup besprechen D. Sidersky[2]) und H. Zimmermann[3]). Letzterer empfiehlt das Verfahren von Frühling und Schulz. Darnach schliesst man die Ausflussöffnung eines Glastrichters, welcher etwa 100 Grm. Syrup zu fassen im Stande ist, mit einem Glasstabe, über dessen unteres Ende man, zur Dichtung, ein Stückchen Gummischlauch gezogen hat, bringt darauf die zu untersuchende Melasse in den Trichter und setzt denselben zweckmässig auf einen, etwa ein Viertel mit Wasser gefüllten sog. Filtrirstutzen, dessen Oeffnung nur wenig enger ist, als der weiteste Durchmesser des Trichters. Durch Untersetzen einer Flamme wird nun das Wasser in der Flasche zum Kochen erhitzt und 5 Minuten darin erhalten. Der Syrup, welcher sich dabei schnell auf etwa 90^0 anwärmt, da der Trichter von allen Seiten vom Dampf umspült wird, entlässt jetzt leicht alle Luftblasen und andere specifisch leichteren Verunreinigungen an die Oberfläche. Nun reinigt man das Innere des Trichterhalses von niedergeschlagenem Wasser, füllt ein 50-Kubikcentim.-Kölbchen durch Lüften des Glasstabes mit der heissen Melasse, lässt erkalten, füllt bis zur Marke nach und wägt. Ein Erwärmen des mit der ursprünglichen Melasse angefüllten Kölbchens, durch Einsetzen in heisses Wasser, wie es Frühling und Schulz in ihrem Leitfaden vorschreiben, erfüllt seinen Zweck nur sehr unvollständig, da sich die Luftbläschen an der oberen Hälfte des Kölbchens festsetzen und selbst, wenn sie an die Oberfläche stiegen, nur schwer zu entfernen wären.

Zur Nachweisung von Stärkesyrup in Rohrzuckersyrup vermischt P. Casamajor[4]) den Syrup mit 3 Raumtheilen

---

1) Sucrer. indig. 17 Nr. 21.
2) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 192 und 673.
3) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. 677.
4) Chemic. News 44 p. 265.

Methylalkohol. Rohrzucker löst sich, Stärkesyrup scheidet sich am Boden als dicke schmierige Schicht ab (vgl. Jahresb. 1880 S. 620).

F. Stromer[1]) empfiehlt gleichartige Untersuchungsmethoden für die Zuckerindustrie aufzustellen. — R. Frühling und J. Schulz geben eine empfehlenswerthe Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohstoffe, Produkte, Nebenprodukte und Hülfssubstanzen[2]).

Die Gährungsgewerbe.

A. *Gährung und Hefe.*

Aus seinen Versuchen über den Einfluss diastatischer Fermente auf Stärke, Dextrin und Maltose schliesst Mering[3]), dass sich aus Stärke unter dem Einfluss von Speichel oder Diastase anfangs ausser Dextrin nur Maltose bildet. Bei längerer Einwirkung dieser Fermente auf Amylum tritt als secundäres Produkt, d. h. durch Spaltung von Maltose, Traubenzucker auf. Maltose wird in etwa 2 Stunden weder durch Diastase noch durch Speichel nachweisbar verändert. Sowohl Speichel wie Malzferment verwandeln bei langer Einwirkung Maltose in Traubenzucker. Weder bei der Fäulniss, noch bei der Gährung von Maltose lässt sich Glycose nachweisen. Bei der Einwirkung von Diastase oder Speichel auf Amylum entstehen zwei verschiedene Dextrine, von denen das eine durch genannte Fermente angegriffen wird, das andere nicht. Lässt man Speichel oder Malzferment auf das Dextrin, welches durch Fermente verändert wird, einwirken, so entsteht Maltose und als secundäres Produkt Traubenzucker.

F. Roux[4]) beobachtete eine Hefe, welche kein Invertin ausscheidet; sie versetzt Traubenzuckerlösung und Bierwürze rasch in alkoholische Gährung, nicht aber Rohrzucker. — Nach A. Mayer[5]) büssen Lösungen von Invertin, durch Extraction von mit Alkohol getödteter Hefe mittels Wasser und nochmaliger Fällung mit Alkohol erhalten, beim langsamen Erhitzen auf einige 40⁰ schon an ihrem Fermentvermögen ein, um bei 51 bis 55⁰ gänzlich unwirksam zu werden. Die etwas höhere oder niedrigere Tödtungstemperatur hängt ab von der Concentration der Lösung. Je höher die Concentration, je höher innerhalb der angegebenen Grenzen die Tödtungstemperatur. Trockenes Invertin kann auf die Temperatur von kochendem Wasser erhitzt werden, ohne sein Fermentvermögen ganz oder auch nur theilweise zu verlieren. Die Abstammung des auf gleiche Weise dargestellten Invertins aus ver-

1) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. 553.
2) Zweite vermehrte und verbesserte Auflage (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1881). 308 S.
3) Zeitschrift f. physiol. Chemie 5 p. 185.
4) Bullet. de la Soc. chim. 35 p. 371.
5) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 381.

schiedenen Sorten von Hefe (Oberhefe oder Unterhefe) macht hinsichtlich der Tödtungstemperatur keinen erheblichen Unterschied. Dagegen müssen noch andere intervertirende Stoffe in der Bierhefe vorhanden sein, die bei der Darstellung des Ferments nicht mit gewonnen wurden, indem sowohl Bierhefe selber als ein blosser wässeriger Extract derselben noch bis gegen 66° intervertirende Kraft besitzen. Invertinlösungen, die zu 50 Proc. aus Glycerin bestehen, zeigen eine viel grössere Unempfindlichkeit gegen Erhitzung und erfahren eine Schwächung ihres Fermentvermögens erst bei etwas über 50°, eine Abtödtung gegen 60°, während der Glycerinzusatz an sich die Wirksamkeit des Fermentes auf Zucker bedeutend herabsetzt. Alkohol in solchen Mengen zu Invertinlösungen zugesetzt, das eben noch keine Fällung auftritt, setzt dagegen die Tödtungstemperatur um nahezu 10° herab, während er sich anlangend die Schwächung der intervertirenden Wirkung, wenn er während dieser selbst zugegen ist, dem Glycerin analog verhält. Es zeigt sich ferner, dass verschiedene Invertinpräparate aus derselben Hefensorte nach nur wenig abweichenden Methoden bereitet recht verschiedene Wirkungsoptima, und zwar bei 31 bis 48° haben können, welche anscheinend in Beziehung zur Tödtungstemperatur des Invertins steht. — Gayon[1]) zeigt, dass die Bernsteinsäure ohne Einfluss auf die Invertirung des Rohrzuckers ist.

J. Kjeldahl[2]) zeigt durch seine Untersuchungen über das Invertin, dass Unterhefe am kräftigsten bei 52 bis 53°, Oberhefe bei etwa 56° auf Rohrzucker einwirkt, während die invertirende Wirkung der Unterhefe etwas unter 70°, der Oberhefe etwas über 70° ganz aufhört. Die Wirkung nimmt mit der Concentration zu bis gegen 20 Proc.; stärker concentrirte Lösungen gestatten keine sichern Bestimmungen mehr. Geringe Mengen Invertin erfordern zur vollen Wirkung 1 bis 2 Tage Zeit. Alkalien, Quecksilbersalze und stärkere Säuren schwächen die Wirkung der Diastase sehr stark, ein geringer Säurezusatz erhöht sie anfangs. Auf Maltose wirkt Invertin nicht ein.

E. C. Hansen[3]) beschreibt eine feuchte Kammer zur Kultur von mikroskopischen Organismen. Derselbe[4]) hat eingehende Untersuchungen über Saccharomyces apiculatus ausgeführt, aus denen hervorgeht, dass dieser Pilz eine Unterhefe mit ziemlich schwachem Gährungsvermögen ist, welche kein Invertin erzeugt und dem damit hergestellten Biere einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack ertheilt. Während des Sommers findet sich diese Hefenart auf Stachelbeeren, Kirschen, Zwetschen und anderen süssen Früchten, den Winter überdauert sie in der Erde. — D. Cochin[5]) findet im Wesentlichen übereinstimmend mit Pasteur, dass die Bierhefe im vollkommenen Schimmelzustande ist, wenn sie ausschliesslich auf Kosten

1) Bullet. de la Soc. chim. 35 p. 501.
2) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 1881 p. 186 und 331.
3) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 1881 p. *184 und *328.
4) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 1881 p. *159 und *293.
5) Annal. de chim. et de phys. 21 p. 551.

der Luft und einer eiweissartigen Flüssigkeit lebt, im vollkommenen Fermentzusande, wenn sie der Luft beraubt ist und in Gegenwart von Zucker, diese Substanz exothermisch zersetzt. Lebt sie lange als Schimmel, so ändert sich nichts in ihren Eigenschaften. Der Fermentzustand hingegen führt nach einigen Generationen zum vollkommenen Stillstand der Reproduktion der Hefe, die kleinste Spur Sauerstoff genügt aber, um sie wieder zu beleben.

Die Wirkung des Seignettesalzes auf die Gährthätigkeit der Hefe hat M. Hayduck[1]) untersucht. Während nach A. Meyer (Jahresb. 1880 S. 622) weinsaures Kali-Natron die Gährung einer concentrirten Zuckerlösung fördern soll, bewirkt dieses Salz nach Hayduck eine weniger stürmische aber länger andauernde Gährung und schliesslich eine weiter gehende Vergährung einer 50procentigen Rohrzuckerlösung. Die Hefenbildung wird anfangs durch das Kalium-Natriumtartrat verzögert, auf die endgültig entstandene Hefenmenge ist dasselbe aber ohne nennenswerthen Einfluss. Um ferner den Concentrationsgrad der Zuckerlösung festzustellen, bei welchem die Hefe aufhört, eine Gährwirkung zu äussern, wurden 10 Grm. Hefe mit 400 Kubikcentim. Zuckerlösung bei 30° zur Gährung angestellt:

Zuckergehalt der Lösung	Gesammtgewicht des gelösten Zuckers	Alkoholgehalt nach Gährung mit 10 Grm. Hefe	Alkoholgehalt nach Gährung	Gesammtgewicht des gebildeten Alkohols	Durch Gährung zersetzter Zucker
Proc.	Grm.	Vol.-Proc.	Gew.-Proc.	Grm.	Grm.
30	120	15,4	12,48	49,92	92,7
50	200	7,65	6,18	24,72	45,9
60	240	4,2	3,36	13,44	24,9
70	280	1,0	0,80	3,20	5,9

Die bisher allgemein verbreitete Meinung, dass die Hefe in einer 30 bis 40procentigen Zuckerlösung gährungsunfähig werde, darf daher nicht als allgemein gültig angesehen werden. In 30procentiger Zuckerlösung kann die Hefe sehr kräftige Gährung hervorrufen. In concentrirteren Lösungen nimmt die Gährthätigkeit der Hefe rasch ab, ohne jedoch selbst bei der nahezu stärksten Concentration gänzlich zu verschwinden.

Bei der Säurung des Hefengutes hat man bisher die Temperatur der Säurebildung für mehr oder weniger gleichgültig gehalten. M. Delbrück[2]) hat nun eine Maische von 200 Grm. Trockenmalz auf 1000 Kubikcentim. in 3 Portionen der Säuerung überlassen und zwar bei den Temperaturen 30, 40 und 50°. Nach 24 Stunden zeigte die erste Probe (bei 30°) einen unbestimmt sauren Geschmack, die bei 40° einen stark buttersauren Geschmack und die von 50° einen stark und rein

1) Zeitschrift f. Spiritus[illegible] 1881 p. 25.
2) Zeitschrift f. Spiritu[illegible] 1881 p. 1, 14, 54 und 118.

milchsauren Geschmack. Alle 3 waren etwas aufgegohren. Bei der mikroskopischen Untersuchung waren überall die bekannten Stäbchen des sauren Hefengutes als vorherrschend zu beobachten. Die Länge der Stäbchen nahm mit steigender Temperatur zu, so dass Versuch 1 die kürzesten Stäbchen, Versuch 3 die längsten Stäbchen zeigte. Versuch 2 mit Stäbchen mittlerer Länge gab ein Bild, welches dem Aussehen des gewöhnlichen sauren Hefengutes der Brennerei am nächsten kam. Kugelbacterien waren in nicht geringer Menge vorhanden, jedoch abnehmend mit steigender Temperatur, so dass Versuch 3 die Stäbchen am reinsten zeigte. Nach abermals 24 Stunden hatte der Geschmack sich nicht wesentlich verändert; nur zeigte Versuch 1 eine wesentlich schwächere Säure, während die Versuche 2 und 3, beide stark sauer, auch schärfer den Unterschied der Milchsäure und Buttersäure hervortreten liessen. Sonach erzeugt 50° Milchsäure 40° Buttersäure. Der die Säuerung verursachende Organismus ist identisch mit demjenigen Ferment, welches man in dem sauren Hefengut der Brennereien findet. Das Buttersäureferment, welches in den gebräuchlichen Handbüchern der Gährungschemie und Gährungsgewerbe abgebildet wird, wurde nicht beobachtet. Die Probe vom dritten Versuch wurde in zwei Hälften getheilt, die eine bei 50° belassen, die andere auf 40° erhalten. Eine Veränderung des Geschmackes trat nach mehrtägiger Beobachtung nicht ein. Eine bei 50° vollständig verlaufene Säurebildung geht demnach bei 40° nicht in Buttersäuregährung über. Die Aussaat mit vorhandener buttersaurer bezieh. milchsaurer Maische war nur in so fern von Einfluss, als der buttersaure Geschmack der bei 40° gehaltenen Probe unbedeutender hervortrat, so dass also die Aussaat, gleichgültig ob von buttersaurer oder milchsaurer Maische stammend, auf alle Fälle die Buttersäurebildung schädigte. Die Temperatur des Hefenlokales ist demnach so zu halten, dass das Hefengut etwa 20 Stunden eine Temperatur von rund 50° behält; wenigstens ist dafür zu sorgen, dass die Durchsäuerung bewirkt ist, ehe eine Abkühlung unter 50° erfolgt. Tritt die Säurebildung nicht frühzeitig genug ein, so ist durch Aussaat von saurem Hefengut für eine Beschleunigung der Säurebildung zu sorgen. Ueberhaupt ist es gerathen, immer eine Infection mit saurem Hefengut vorzunehmen. Die Zeit der Einmaischung des Hefengutes ist so zu wählen, dass eine Beobachtung des Fortschrittes der Abkühlung bezieh. der Säurebildung möglich erscheint, d. h. entweder so früh, dass die vollständige Abkühlung bereits am Tage der Einmaischung (36stündige Hefe) geschehen kann, oder so spät, dass am Morgen nach der Einmaischung jedenfalls die Temperatur noch 50° beträgt. Wie übel die Folgen der Buttersäurebildung für den Brennereibetrieb sind, ist den Brennmeistern nur allzu bekannt. Von Märcker und Neale (Jahresb. 1879 S. 898) ist ausserdem nachgewiesen, dass Buttersäure für die Hefe eines der heftigsten Gifte ist. Zur Untersuchung, ob und wie viel schädliche Säuren ein saures Hefengut enthält, wird zunächst der Gehalt des Hefengutes an Gesammtsäure bestimmt. Man möge gefunden haben, dass 20 Kubikcentim. saures Hefen-

der Luft und [illegible] Nun werden 100 Kubik-
Fermentzu[illegible] etwa 300 Kubikcentim.
Zucker, diese [illegible] erhitzt. Sind etwa 3/4
mel, so ändert [illegible] Wasser zu bis zur Wieder-
hingegen führt [illegible] weiter. Nach abermaliger
der Reproduk[illegible] aufzufüllen und bis auf eine
um sie wieder [illegible] Weise wird mit Sicherheit die

Die W[illegible] Säuren entfernt. Man lässt
keit der [illegible] 100 Kubikcentim. auf und titrirt
A. Meyer [illegible] z. B. 1,3 Kubikcentim. Nor-
einer conc[illegible] Hefengut, wenn man die 1 Kubik-
Hayduck [illegible] Säure mit 1° bezeichnet, 2,3° Ge-
und schli[illegible] Säure (Milchsäure), 1,0° flüchtige
Rohrzuck[illegible] Versuche lieferten z. B. folgendes
Natrium[illegible] reinen sauren Geschmack; das
dasselbe [illegible] auch Kugelbacterien. Ausgesäet
trations[illegible] Maische auf 200 Kubikcentim. Maische.
eine Gäh[illegible] nicht flüchtige Säure 3,5°, flüchtige
Zuckerl[illegible] reinen, stark sauren Geschmack. Das
[illegible] Ausgesäet 10 Kubikcentim. milch-
Zucker[illegible] Maische. Gesammtsäure 3,6°, nicht
gehalt [illegible] Säure 0,2°. Diese beiden Versuche zeigen
Lösu[illegible] schiedenen Temperaturen, indem 40° 0,8
[illegible] ergaben, obgleich in beiden Fällen eine
Pr[illegible] reine Aussaat von Milchsäureferment
[illegible] annehmen, dass die 0,2 flüchtige Säure des
[illegible] Fehler der Methode angezeigt sind, da
[illegible] flüchtig ist. Die höhere Temperatur erzeugt
[illegible] die reine Milchsäuregährung, es gehört dazu
[illegible] Aussaat und Temperatur geben jedoch ein
[illegible] Resultat. Weitere Säuregährungen gaben wiederholt
[illegible] Stäbchen eine stärkere Säure zu erzeugen ver-
[illegible] mit Kugelbacterien gemischt. Eine quantitativ
[illegible] ist demnach wohl meistentheils begleitet von
[illegible] Hier wird es nicht genügen, die Temperatur
[illegible] zu beobachten; es würde auch nothwendig sein, für
[illegible] Diese Aussaat verschafft man sich vielleicht,
[illegible] des Rohmaterials zum Hefengut vorgenommen
[illegible] aber, wenn saures Hefengut aus einer im nor-
[illegible] Brennerei beschafft wird (vgl. Jahresb. 1880
[illegible]

[illegible] einiger Säuren auf die Entwicklung [illegible] keit der Hefe hat M. Hayduck[1]) unter- [illegible] Einfluss der Säure auf die Gährwirkung der Hefe fest-

1) [illegible] Spiritusindustrie 1881 p. 341.

zustellen, wurde im Allgemeinen in folgender Weise verfahren. In 400 Kubikcentim. einer 10procentigen Rohrzuckerlösung wurde eine grosse Aussaat von Presshefe (10 Grm.) gleichmässig vertheilt, das Gemisch in eine geeignete Flasche gebracht und diese in ein Wasserbad gestellt, dessen Temperatur constant bei 30° erhalten wurde. Von 24 zu 24 Stunden bis zur Beendigung der Gährung wurde die das Gährungsgemisch und eine gewisse Säuremenge enthaltende Flasche gewogen und aus dem Gewichtsverlust die Menge der durch die Gährung entstandenen und mittels Schwefelsäure getrockneten Kohlensäure gefunden. Ferner wurde noch eine Alkoholbestimmung nach Beendigung des Versuches und schliesslich noch eine Säurebestimmung durch Titration mit Normalnatronlauge vorgenommen. Der Einfluss der Säure auf die Vermehrung der Hefezellen wurde dadurch ermittelt, dass eine geringe Aussaat von Presshefe (1 Grm.) mit 400 Kubikcentim. einer Nährlösung zur Gährung angestellt wurde. Die Nährlösung wurde auf folgende Weise bereitet: 1 Theil geschrotenes Trockenmalz wurde mit 10 Theilen einer 10procentigen Rohrzuckerlösung in einem Kolben unter häufigem Umschütteln 2 Stunden auf 50° erwärmt und die Flüssigkeit hierauf filtrirt. Die das Gährungsgemisch und zugleich die erforderliche Säuremenge enthaltenden Flaschen wurden in ein Wasserbad von 30° gestellt und bis zum Ende des Versuches bei dieser Temperatur erhalten. Die Vermehrung der Hefezellen wurde durch Zählung bestimmt, und zugleich auf Aussehen, Form und Grösse der Zellen Rücksicht genommen. Nach Beendigung des Versuches wurde in den Versuchsflüssigkeiten der Gehalt an Säure und Alkohol bestimmt. Aus den in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Resultaten folgt, dass schon 0,1 Proc. Schwefelsäure die Gährthätigkeit bedeutend verlangsamt. Bei steigendem Schwefelsäuregehalt nahm die Gährung rasch ab und hörte bei einem Schwefelsäuregehalt von 0,7 Proc. schon fast ganz auf. In allen Gährflüssigkeiten mit Säurezusatz hatte sich keine Spur eines fremden Fermentes gebildet; nur beim Versuch 1 (Gährung ohne Schwefelsäure) war Milchsäureferment in bedeutender Menge entstanden. Dem entsprechend wurde auch nur be-

Gehalt an Schwefelsäure Proc.	Entwickelte Kohlensäure in je 24 Stunden Grm.				Gesammtmenge der entwickelten Kohlensäure Grm.	Alkoholgehalt nach der Gährung Vol.-Proc.	Zunahme des Säuregehaltes. Kubikcentimeter Normal-Natron auf 20 Kubikcent. der Flüssigkeit
	1	2	3	4			
0,0	15,0	3,0	0,45	0,15	18,6	5,70	0,7
0,122	10,4	6,4	1,8	0,1	18,7	5,70	0,4
0,220	4,6	2,25	1,7	0,8	9,35	3,27	0,1
0,318	2,6	0,8	0,5	0,1	4,0	1,30	0
0,465	1,8	0,25	0,3	0,05	2,4	0,83	0
0,710	1,1	0,3	0,15	0,05	1,6	0,50	0

gut 2,3 Kubikcentim. Normalnatron neutrali[illegible]achtet. Die Hefe-
centim. desselben Hefengutes abgemessen, [illegible]sse; bei allen mit
fassenden Kochkolben gethan und zum [illegible]sich eine auffallende
der Masse verkocht, so giebt man wied[illegible]tion der Hefezellen.
herstellung des alten Volumens und [illegible] Thätigkeit der Hefe
Verdunstung bis auf $^1/_4$ ist noch ein[illegible]igkeit einen gewissen
geringe Menge zu verkochen. In d[illegible] wirken die Buttersäure
grösste Menge etwa vorhandener [illegible] und die Ameisensäure,
den Rückstand etwas abkühlen, [illegible] Brennereibetriebe ver-
abermals. Erfordern nun 20 K[illegible]säure und die Salzsäure
malnatron, so enthält das un[illegible]schaften der Ameisensäure
centim. Normalnatron entsp[illegible]säure ungefähr in derselben
sammtsäure, nämlich 1,3° ni[illegible] Essigsäure. Die Milchsäure
Säure (Fettsäuren). Au[illegible]lich verschiedenes Verhalten,
Resultat: Säuerung bei [illegible] eine Störung der Gährung
Mikroskop zeigte vorwi[illegible] der Säuren äussert sich auf die
waren 10 Kubikcentim[illegible] Hefe nicht in gleicher Stärke.
Die Gesammtsäure [illegible] der Hefe schon durch einen ge-
Säure 0,8°. Säueru[illegible] die Gährwirkung der Hefe. Eine
Mikroskop zeigte [illegible] der Regel mit einer Aenderung
saure Maische auf [illegible] Hefezellen verbunden. Die Zell-
flüchtige Säure 3 [illegible] wird körnig und die ganze Zelle
deutlich den [illegible]llige, mit steigerndem Säuregehalt
und 50° nur [illegible]zellen von so abnormer Beschaffen-
zwar nicht [illegible] kräftige Gährwirkungen hervorzu-
gegeben wa[illegible] Sprossen zu treiben vermindert oder
Versuche[illegible] geringe Säuremengen können einen,
die Milch[illegible]ckelung fördernden Einfluss haben.
aber dur[illegible]felsäure ist dies nachgewiesen. In-
die Au[illegible] Säuren gilt, muss noch durch Versuche
recht [illegible] mögen die vom Verf. gefundenen
das R[illegible] werden, welche auf die Gährwirkung und
möge[illegible] oder schädigenden Einfluss ausübten,
unge[illegible] ganz unterdrückten. Die Gährung wurde
eine[illegible] 0,02 Proc. oder Milchsäure 0,2 bis
bei [illegible]
gu[illegible] geschädigt durch Schwefelsäure 0,2 Proc.,
w[illegible] merklich, durch 0,18 Proc. stark, Phos-
w[illegible] Milchsäure ungefähr 2,5 Proc.
m[illegible] unterdrückt durch Schwefelsäure 0,7 Proc.,
S[illegible]phorsäure, bei 1,3 Proc. noch bemerkbare
[illegible] Proc. noch sehr langsame Gährung.
[illegible] wurde gefördert durch Schwefelsäure 0,02
[illegible] bis 0,5 [illegible]
[illegible] wur[illegible]ädigt durch Schwefelsäure
[illegible] 1,5 [illegible]. 747).

Die Hefeentwickelung wurde unterdrückt durch Schwefelsäure 0,2 Proc. oder Milchsäure 4,0 Proc. (Spuren von Sprossbildung).

Den Verhandlungen des Vereines der Spiritusfabrikanten in Deutschland entnehmen wir folgende hierher gehörende Mittheilungen[1]). Die verschiedene Gährkraft der Hefe wird nach M. Hayduck wesentlich bedingt durch den mehr oder weniger grossen Stärkemehlgehalt der Presshefe und durch die verschiedene Beschaffenheit der Hefezellen selbst. Da es leider keine leicht ausführbare, für die Praxis geeignete Methode der Stärkemehlbestimmung giebt, so wird man sich vorläufig damit begnügen müssen, eine Bestimmung der Gährkraft der Hefe vorzunehmen. Aber auch die stärkemehlfreie Hefe zeigt sehr grosse Unterschiede der Gährkraft. Oft wird es schon gelingen, mit Hülfe des Mikroskopes zu entscheiden, ob man von einer Hefe Triebkraft erwarten kann oder nicht. Aber es giebt auch sehr viele unter dem Mikroskop normal aussehende Hefen, die dennoch im Bezug auf ihre Triebkraft sich sehr verschieden verhalten. Diese verschiedene Triebkraft wird bedingt durch den verschiedenen Proteïngehalt, den die verschiedenen Hefenarten zeigen. Wenn man bei Hefeculturen den Proteïngehalt der Nährlösung vermehrt, so tritt nicht nothwendig dieser Vermehrung des Proteïngehaltes entsprechend auch eine Vermehrung der Hefenausbeute ein, wohl aber ist in solchen Fällen die erzeugte Hefe an Proteïn reicher. Bei Verwendung von Nährlösungen mit verschiedenem Proteïngehalt wurden Hefen mit 2,1, 2,3, 2,9, 3,1 Proc. Stickstoff erhalten. Je reicher an Proteïn aber die Hefe ist, desto grösser ist ihre Gährkraft. Die Gährkraft wurde in der Weise bestimmt, dass 5 Grm. der Presshefe mit 400 Kubikcentim. einer 10procentigen Zuckerlösung zusammengebracht und nach 24stündiger Gährung bei 30° der Gewichtsverlust, welcher durch Entweichen der mit Schwefelsäure getrockneten Kohlensäure entstand, mit der Waage bestimmt wurde. Eine Hefe, welche 1,5 Proc. Stickstoff enthielt, bewirkte einen Gewichtsverlust an Kohlensäure von 8,4 Grm., die Hefe, welche 2,1 Proc. Stickstoff enthielt, gab 11,8 Grm. Kohlensäure. In ähnlicher Weise gab eine Hefe mit 2,4 Proc. Stickstoffgehalt 13,6 Grm. und eine Hefe mit 2,8 Proc. 14,2 Grm. Kohlensäure. Eine Bestimmung des Stickstoffes in der Hefe würde hiernach einen Anhaltspunkt für den Werth derselben geben; sie ist aber für die Praxis zu umständlich. Wohl aber dürfte die erwähnte Gährkraftbestimmung völlig ausreichen; doch ist hierbei stets die Concentration der Zuckerlösung und die Gährtemperatur strenge einzuhalten.

Nach Herzfeld ist neben der Gährkraft auch noch die Haltbarkeit der Hefe zu berücksichtigen. Wenn wir eine Hefe bei niedriger Temperatur wachsen lassen, dann wird sie viel Zellstoff und wenig Proteïn enthalten, also eine niedrige Gährkraft haben, aber gute Haltbarkeit. Eine bei hoher Temperatur gewachsene Hefe wird viel Proteïn

---

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 85 und 109; Dingl. Journ. 240 p. 396.

und wenig Zellstoff enthalten und mehr Gährkraft aber weniger Haltbarkeit haben.

Die Haltbarkeit der Hefe kann nach M. Hayduck in zweifacher Weise beeinträchtigt werden. Manche Presshefen lassen sich schlecht pressen; sie bleiben weich und nehmen nicht die für die Presshefe erwünschte normale Consistenz an. Andere Presshefen haben anfangs normale Beschaffenheit, werden aber nach längerer oder kürzerer Zeit weich, wobei dann in der Regel Fäulnissgeruch auftritt. In einem Falle wurde bestimmt beobachtet, dass eine unreife, auffallend viel kleine Sprossen enthaltende Presshefe nach dem Pressen weich blieb. Viel häufiger ist es, dass eine Hefe, welche anfangs die normale Beschaffenheit der Presshefe hat, doch nicht haltbar ist, weich wird und zugleich den Fäulnissgeruch nach kurzer Zeit zeigt. Hieran ist das Vorhandensein von Spaltpilzen schuld. Die Gefahr der Verunreinigung der Hefe durch Spaltpilze ist da am grössten, wo eine natürliche Säuerung des Hefengutes stattfindet, wo also die Spaltpilze im Hefengut erst gezüchtet werden. Es ist nirgend so nöthig, wie gerade in der Presshefefabrikation, dass die Säuerung so weit wie möglich getrieben wird, damit die Spaltpilze im Hefengut selber zu Grunde gehen. Wenn eine vollständige Säuerung durch irgend welchen Umstand nicht erreicht worden ist, so muss dem Hefengut vor der Hefenaussaat noch ein künstlicher Säurezusatz beigegeben werden, um die Spaltpilze unwirksam zu machen. Denn wenn diese lebend aus dem Hefengute in die Maische hineingerathen, so werden sie mit dem Hefenschaum in die Höhe gehoben, mit abgepresst und bleiben in der Hefe. In der abgepressten Hefe finden sie aber ein ausgezeichnetes Feld für ihre Entwickelung. Dadurch geht die Hefe schnell in Fäulniss über, wird in der Regel weich und zerfliesst. Beobachtet man bei der Hefe mit dem Mikroskop kugel- oder stäbchenförmige Organismen in grosser Menge — vereinzelte Spaltpilze finden sich fast in jeder Hefe vor —, so kann man sicher annehmen, dass die Hefe für weiten Transport und längere Aufbewahrung sich nicht eignet. Bei der Leichtigkeit, mit welcher eine solche mikroskopische Prüfung der Hefe vorgenommen werden kann, sollte kein Fabrikant Presshefe versenden, ohne dieselbe vorher untersucht zu haben. Die sehr kleinen Kugelbacterien sind die gefährlichsten. Diese scheinen die eigentliche Fäulnisserscheinung hervorzurufen (vgl. Jahresb. 1880 S. 696).

Heinzelmann hat dieselbe Erfahrung gemacht und zwar mit Hefe von J. Rainer in Wien (S. 748), welche durch Lufteinführung und ohne Gährung erzeugt wird. Diese Hefe enthielt sehr viele Spaltpilze, meist kleine Stäbchen, die sich sehr rasch bewegten und bald die Form von kleinen Kugeln zeigten. Diese Hefe konnte sich nicht lange halten, sondern ging sehr rasch in Fäulniss über. Verschiedene Gährversuche gaben immer sehr schlechte Resultate. Nach Gensen schaden die stäbchenförmigen Bacterien nichts, die Kugelbacterien können durch eine angemessene Gährung vertrieben werden. Wo Kugelbacterien ge-

funden wurden, da war immer die Säuerung nicht in Ordnung; hat die Maische eine gute Säure, dann sind die Kugelbacterien leicht zu vermeiden. — Nach M. Delbrück kommen die Kugelbacterien unzweifelhaft aus dem Malz oder Roggen. Die Presshefefabrikanten müssen vielfach Malz kaufen, ohne zu wissen, welche Gährung es geben wird. Bei den Bedingungen, unter denen das Malz leider bei uns zum grossen Theil wächst, nämlich in zu hohen Schichten unter zu geringer Lüftung, entwickeln sich unzweifelhaft schon diese Kugelbacterien in dem Malz, werden durch die Darre nicht getödtet und kommen in die Maische. Man muss also entweder ein anderes Malz bereiten, oder anderes darren. Die Malzbereitung ist für die Presshefefabrikanten immer die Hauptsache; es haben Versuche gezeigt, dass man selbst ein verhältnissmässig mangelhaftes Malz und auch Roggen verwendbar machen kann, so dass eine gesunde Gährung stattfindet. Wesentlich ist ferner ein höherer Säuregrad und die Maischtemperatur. Es wurden Versuche gemacht z. B. bei 61, 69 und 75° und diese verschiedenen Maischen sich selbst bei 38° überlassen, damit sich diejenigen Organismen, welche in ihnen enthalten sind, entwickeln. Man erhielt in der Maische von 61° Fäulnissfermente, Kugelbacterien, von 69° Stäbchen, Milchsäurebildung; bei Maische von 75° bleibt die Maische süss, sie säuert überhaupt nicht mehr. Im Roggen oder Malz finden wir vermischt als Samen Kugelbacterien und Milchsäureferment. Die letzteren sind nicht so schädlich, die Milchsäure ist kein Gift für die Hefe, sie schliesst im Gegentheil auf andere Weise die Kugelbacterien und die Fäulniss aus. Die Kugelbacterien dagegen erzeugen flüchtige Säuren, Buttersäure, Valeriansäure, die man zuweilen durch den Geruch wahrnimmt. Bei 61° bleiben die Kugelbacterien gesund, bei 69° sind sie bereits abgestorben; es bleiben nur noch die Milchsäurefermente. Wollte man demnach Kugelbacterien züchten, um Buttersäure zu erzeugen, dann müsste man also die Maischtemperatur von 61° wählen; wollte man dagegen Milchsäure erzeugen, so müsste die Maischtemperatur höher genommen werden. Bei unhaltbarer Hefe empfiehlt sich eine Vermehrung der Säure und Erhöhung der Maischtemperatur. Die Frage der Ausscheidung der Eiweisskörper, welche bisher als allein maassgebend für die Maischtemperatur galt, scheint nicht so gefährlich zu sein, als man glaubt.

Nach Werner und v. Kryger ist bei Herstellung von Hefe 60 bis 61° die richtige Temperatur. Höhere Wärme giebt viel schlechtere Ausbeute und die Hefenbildung ist nicht gleichmässig. Kryger maischt zur Hälfte Roggen und zur anderen Hälfte Mais, Lupinen und Erbsen. Roggen allein giebt keine höhere Ausbeute, weder an Hefe, noch an Spiritus. Buchweizen wird nur bei günstigen Preisen verwendet. Die Haltbarkeit der Hefe hängt nicht allein von der richtigen Pilzbildung, sondern hauptsächlich von der Reinigung der Hefe ab. Ist die Reinigung nicht ganz rationell betrieben, so dass Hülsen zurückbleiben, so ist die Hefe weniger haltbar, sie geht schneller in Fäulniss über. Werner bringt nun den Hefenschaum durch das Sieb,

er behält dadurch mehr Treber in dem Sieb, während bei Wasserzusatz noch eine Menge Treber durchspülen, auch wenn das Sieb feiner ist. — Nach Delbrück wird in dem Gefäss, in welchem man die Hefe wäscht, oder in dem Absatzgefäss, in welchem man den Schaum mit Wasser versetzt, nicht blos die Hefe von der Maische befreit, es ist hauptsächlich ein Schlämmungsprocess. Nachdem die Hefe sich abgesetzt hat, muss so schnell wie möglich das Wasser abgezogen werden. Die Hefe ist specifisch schwer, sinkt also rasch zu Boden; die leichteren Bacterien aber setzen sich nur langsam. Wenn man daher das Wasser schnell abzieht, so gehen die Bacterien mit weg. Je reiner die Hefe durch das Sieben erhalten wird, wenn man alle Treber in dem Sieb zurückhält, um so leichter wird die Schlemmarbeit sein. — Nach Stumpfeldt kann man jedes Material zur Hefefabrikation verwenden, dessen Verkleisterungstemperatur nicht höher liegt als diejenige, bei welcher die Proteïnkörper coaguliren. Er maischt augenblicklich Kartoffelstärke, Roggenkleie, Buchweizenschrot, Gerstenschrot, Gerstengrünmalz und Maisschrot durch einander. Zuerst schüttet er die Kartoffelstärke hinein, weil er annimmt, dass diese jeden Temperaturgrad vertragen kann, da sie keine Proteïnbestandtheile in sich hat; dann giebt er das Maisschrot hinzu und bringt beides auf 92°. Hierauf lässt er etwas Malz hinzu und hält bei der Temperatur von 60° etwas an, weil sonst das Malz verbrüht wird; dann giebt er wieder 92°, um die Hitze auf die Stärke des Mais einwirken zu lassen, setzt bei 75° den Buchweizen hinzu und schüttet bei 68° das Gerstenschrot hinein, weil die Verkleisterung der Gerste zwischen 62 und 65° geschehen soll, und zuletzt bei 62° das Roggenschrot, wodurch die Temperatur auf 60° sinkt, und kocht schliesslich noch einmal an. Nun ist es gar nicht ängstlich, die Temperatur zu halten, selbst wenn sie bis auf 75° heruntergeht, weil das Malz auch noch bei dieser Temperatur seine verzuckernde Wirkung hat. Uebrigens sind auch die Wicken vorzüglich für Presshefe geeignet. — Delbrück hebt hervor, dass die Lupinen überhaupt keine Stärke enthalten und daher keinen Spiritus geben können; sie sind aber an Eiweiss sehr reich. Lupinen können nur verwendet werden, wenn man es mit einem an Stickstoff ausserordentlich armen Roggen zu thun hat, also als Zumaischmaterial; aber sie sind doch ein sehr bedenkliches Futter und man kann durch Lupinenmaischung die Schlempe bedenklich verändern, zur Erhöhung des Spiritus kann sie überhaupt nicht dienen. Wicken geben eine leidliche Spiritusausbeute. — Kryger lässt die Lupinen sehr hoch, mit 90°, maischen. Dass die Lupinen keinen Spiritus geben sollen, kann er nicht annehmen, da er, wenn er Lupinen hinzunimmt, keinen Ausfall an Spiritus gefunden hat. Birner macht noch darauf aufmerksam, dass die Lupinen 30 bis 32 Proc. Rohproteïn enthalten, aber nicht Eiweiss, sondern Conglutin, ein dem Pflanzenkäsestoff nahe stehender Körper, welcher in der Siedehitze nicht gerinnt und daher durch eine hohe Temperatur nicht geschädigt wird. — Stumpfeldt maischt auf einem Bottich von 3200 Liter 145 Kilogrm. Roggenkleie, 150 Kilogrm. Maisschrot,

75 Kilogrm. Gerstenschrot, 50 Kilogrm. Buchweizenschrot, 100 Kilogramm feuchte Stärke, wie sie aus der Fabrik kommt, und das Grünmalz von 120 Kilogrm. Gerste. Dazu kommt ein Hefengut, bestehend aus 30 Kilogrm. Roggenschrot und 30 Kilogrm. Grünmalz von Gerste. Es ergab 140 bis 150 Kilogrm. gepresste Hefe, in welcher ein Zusatz von 90 Kilogrm. feuchter Stärke ist, und 195 Liter Spiritus in der Regel von 80 Proc.

Die Form und Grösse der Zellen einer guten Presshefe ist nach Wittelshöfer abhängig von dem angewendeten Material. Die Hefe aus Kartoffelmaische zeigt unter dem Mikroskop fast durchweg nahezu runde Formen und man findet nach der einen Seite meistentheils eine ziemlich grosse Vacuole. Maismaische giebt lange gestreckte Zellen. Die Zelle der Kartoffelhefe hat eine Länge von 6,5, einen Querdurchmesser von 5,3 Mikromillimeter; sie ist also beinahe rundlich. Die Hefe aus ganzem Mais zeigt Durchmesser von 7,2 bez. 4,8; sie ist also beinahe $1^1/_2$mal so lang als breit. Die Hefe aus geschrotenem Mais zeigt das Verhältniss 10:16. Die Form der Presshefe ist im Allgemeinen eine sehr verschiedene, so dass sich eine bestimmte Form und Grösse eigentlich nicht ableiten lässt. Wir haben Presshefen aus anscheinend gleichem Material mit einem Längendurchmesser von 8 bis 6,5 und einem Querdurchschnitt von 7,3 bis 5,5. Dies mag zum Theil daran liegen, dass wir in der Presshefenfabrikation so sehr wechselndes Material haben. — Hayduck hat Versuche gemacht über den Einfluss der Säuremenge auf die Grösse der Hefe; er hat zunächst Presshefe, die ohne Säurezusatz einen Längendurchmesser von 7 und einen Querdurchmesser von 5,9 hatte, in eine 10procentige Zuckerlösung gebracht und zu solcher Zuckerlösung steigende Mengen Milchsäure bis zu 4,63 Proc. zugesetzt. Er hat gefunden, dass der Zusatz von Milchsäure die Form der Presshefe wesentlich beeinflusst, indem sie immer kleiner wird. Der Längendurchmesser nahm ab bis zu 4,5 und der Querdurchmesser bis zu 3,0. Eine gleiche Abnahme hat er bei Phosphorsäure beobachten können. Eine zweite Reihe von Versuchen hat Hayduck gemacht, indem er der Hefe gleichzeitig eine Nährlösung gab. Wenn die Hefe einen Längendurchmesser von 6,5 hatte, dann nahm dieselbe bei einer Steigerung des Zusatzes der Milchsäure ab bis 4,5 und der Querdurchmesser fiel von 5,6 auf 4,0. Bei weiteren Versuchen mit einem noch höheren Säurezusatz hat er gefunden, dass der Längsdurchschnitt schliesslich von 7,0 bis auf 3,4 und der Querdurchschnitt von 6,0 bis auf 2,5 heruntergegangen ist.

Nach M. Delbrück ist es wohl unbestritten, dass die Ausbeute der Presshefenfabriken wesentlich bedingt ist durch den Hefenauftrieb. Fällt die Beendigung der Hefenbildung in die Periode der Hauptgährung, wo reichlich Zucker vorhanden ist und die Hefe ihre Gährkraft voll ausüben kann, so haben wir Hefenauftrieb; fällt die Reife der Hefe dagegen in einen Zeitpunkt, wo wir bereits in die Dextringährung hineingerathen sind, dann ist der Auftrieb ungenügend. Es ist

vielleicht etwas Diastase vorhanden, aber die Kohlensäure-Entwicklung ist stets so schwach, dass sie nicht immer die Hefe empor zu treiben vermag. In der Praxis muss man also dahin streben, die Entwicklung der Hefe dahin fallen zu lassen, wo die stärkste Kohlensäure-Entwicklung ist, also in die Hauptgährung. Es ist nun festgestellt, dass die Gährungswirkung der Hefe, d. h. die Zersetzung des Zuckers, etwas ganz anderes ist als das Wachsthum der Hefe. Nach Pasteur nahm man allerdings bisher an, dass die Gährwirkung der Hefe direkt abhängig sei von dem Wachsthum derselben; dies ist jedoch falsch; es kann Hefe wachsen, ohne dass irgend wie Alkohol gebildet wird, und auch umgekehrt, die fertig ausgebildete Hefe erregt kräftige Gährung, ohne dass sie sich irgend wie vermehrt. Die Praxis fand, dass die Hefe „reif" sei, wenn die Maische bis ungefähr auf die Hälfte der ursprünglichen Saccharometeranzeige vergohren war, und es ist nachgewiesen, dass wirklich eine Vermehrung der Hefenzellen bei dem angegebenen Vergährungsgrade nicht mehr stattfindet. Nach dem Eintritt der „Reife", d. h. nach Beendigung des Hefenwachsthums hört nun die Gährung durchaus nicht auf, sie wird im Gegentheil lebhaft, weil nun die ganze fertig ausgebildete Hefe das Geschäft der Zuckerzersetzung und Kohlensäure-Entwicklung besorgen kann. Die Hefenbildung erreicht ihr Ende dadurch, dass die Stickstoff haltigen Nährstoffe, welche in der Praxis allein wesentlich für die Bildung der Hefenkörper sind, zu dieser Periode verbraucht sind. Die Stickstoff freien Stoffe, d. h. Zucker und Dextrin, sind immer im Ueberschuss vorhanden. Wenn aber die Menge der sich bildenden Hefe allein von dem Stickstoffgehalt der Maische abhängig ist, so kann unmöglich die Saccharometeranzeige an sich ein Maassstab für die Reife der Hefe sein. Zwei Maischen von gleicher Saccharometeranzeige, aber von möglichst verschiedenem Stickstoffgehalt, z. B. Roggenmaische und Kartoffelmaische, mögen eine Saccharometeranzeige von 16 Proc. haben. Bei der Kartoffelmaische sind die Stickstoff haltigen Stoffe bereits verbraucht, wenn die Gährung bis zu 10 Proc. am Saccharometer fortgeschritten ist; bei der Kornmaische reichen die Nahrungsmittel weiter und die Hefenbildung ist erst beendet, wenn die Vergährung bis auf 8 Proc., d. h. bis zur Hälfte fortgeschritten ist. Die Reife der Hefe tritt also nach dem Saccharometer gemessen früher ein bei der Kartoffelmaische als bei der Kornmaische, wenn wir für letztere die Reife als bei der Vergährung auf $^1/_2$, also bei 8 eingetreten, annehmen. Bei der Kartoffelmaische stehen demnach bei einmaliger Verzuckerung, wenn die Reife der Hefe bei der Vergährung bis auf 10 eingetreten ist, noch 6 Proc. Zucker zur Verfügung als Kohlensäurequelle für den Hefenauftrieb. Bei der Kornmaische jedoch liegt die Reife der Hefe bei einer Verjährung auf 8 Proc., es sind demnach für den Hefenauftrieb nur noch 4 Proc. Zucker verwendbar. Ungünstiger stellt sich die Sache, wenn eine schlecht verzuckerte Maische vorliegt. Natürlich unterscheiden sich die einz[illegible] Kornmaischen nicht nur durch verschiedene gute Verzuckerung, [illegible] allen Dingen auch durch verschiedenen

Stickstoffgehalt, so dass auch die Annahme, die Reife der Hefe sei, bei einer ursprünglichen Saccharometeranzeige von 16, bei der Vergährung bis auf 8 eingetreten, meistens nicht zutrifft. Es wird vielfach die Reife der Hefe mit der Vergährung bis auf 6 Proc. zusammenfallen und in solchen Fällen wird die Gefahr eines mangelhaften Hefenauftriebes wesentlich vergrössert. Die Bereitung der Maischen, bez. die Gährungsführung ist demnach so zu leiten, dass die Reife der Hefe in eine solche Periode der Gährung fällt, in welcher noch reichlich Zucker vorhanden ist. Hiernach ergeben sich verschiedene Mittel zur Behebung eines mangelhaften Hefenauftriebes: zunächst die Zumaischung eines an Stickstoff armen Materials, z. B. der Kartoffel, oder direkt Kartoffelstärke. Man kann entweder direkt zumaischen, oder nach Beendigung der Hefenbildung, durch wenig Malz verzuckert, der Maische zugeben; in diesem Falle kann man es direkt als Hefenauftriebmittel bezeichnen. Auch durch Vermehren der Malzmenge wird man die Verzuckerung verbessern und dadurch die Kohlensäurequelle vermehren. Das Mittel der Erniedrigung der Abstellungstemperatur auf 25° beruht auf der von Hayduck beobachteten Thatsache, dass durch eine Steigerung der Temperatur beide, sowohl Hefenwachsthum wie Gährwirkung der Hefe, gesteigert werden, dass aber die Gährwirkung in stärkerem Maasse zunimmt wie das Wachsthum. Bei höherer Abstellungstemperatur wird also die Hefe zur Zeit ihrer Reife mehr Zucker verbraucht haben als bei etwas niederer Temperatur; zur Zeit der Reife muss die Temperatur von 30 bis 31° erreicht werden. Die Vermehrung des Säurezusatzes scheint in ähnlicher Weise zu wirken wie die Erniedrigung der Temperatur. Schwefelsäure in grossen Mengen verwendet, behindert sowohl die Gährung, wie das Wachsthum. In geringer Menge stört sie das Wachsthum nicht, verlangsamt jedoch die Gährwirkung (vgl. S. 740).

M. Märcker hat im Anschluss an die früheren Versuche (Jahresbericht 1879 S. 898) die Störung der Gährung durch verschiedene Stoffe untersucht. Zu allen Gährungsversuchen wurde ein bei 50° bereiteter Malzextract von 12 bis 13° Balling verwendet. Während nun ohne Essigsäure die Hefenvermehrung bei dem betreffenden Versuche von 1 auf 4,5 stieg, war bei Zusatz von 0,1 Proc. Essigsäure die Vermehrung nur 1:4,3, bei 0,2 Proc. Essigsäure 1:3,7 u. s. f.; endlich bei einem Gehalt der Flüssigkeit von 0,6 Proc. Essigsäure war die Hefenvermehrung gleich Null, d. h. die ausgesäete Hefenmenge 1 fand sich nur in derselben Menge wieder. Die Hefensaat vermehrte sich ohne Buttersäure von 1 auf 10,3, bei 0,01 Proc. Buttersäure war die Vermehrung nur noch 1:8,7 Proc.; bei 0,02 Proc. Zusatz 1:8,5, bei 0,05 Proc. Zusatz nur noch 1:1,5. Wir haben also in der Buttersäure ein so stark Gährung störendes Mittel, dass schon sehr geringe Spuren von Buttersäure, die in der Maische vorkommen, eine Verminderung des Hefenwachsthums hervorbringen müssen. Ohne Milchsäure wurde eine Hefenvermehrung von 1:10,3 erhalten, bei einem Zusatz von 0,5 Proc. Milchsäure stieg die Hefenvermehrung anstatt von 1:10,3 sogar auf 13,3

Noch mehrere Versuche haben übereinstimmend ergeben, dass die Anwesenheit von 0,5 Proc. Milchsäure die Hefenvermehrung überall in günstiger Weise beeinflusst hat, während 0,5 Proc. Essigsäure die Hefenvermehrung bereits wesentlich beeinträchtigt. Als 1 Proc. Milchsäure zugesetzt wurde, war die Hefenvermehrung, welche ohne Zusatz 1 : 10,3 gewesen war, 1 : 10,2. Als 1,5 Proc. Milchsäure zugesetzt wurde, ging die Vermehrung herab auf 7,1. Bei 2 Proc. Zusatz war die Vermehrung 3,5, bei 2,5 Proc. Zusatz 1,7; aber erst bei einem Zusatz von 3,5 Proc. Milchsäure kam die Hefenvermehrung vollständig zum Stillstand. Eine die Hefenvermehrung störende Kraft der Milchsäure ist danach zwar bei grösseren Concentrationen vorhanden, bei stärkerer Verdünnung kann vielmehr sogar ein günstiger Einfluss auf die Hefenvermehrung ausgeübt werden. Es giebt demnach Säuren in dem Brennereiprocess, welche sehr stark gährungsstörend wirken. Wenn 0,01 Proc. Buttersäure in einer Maische vorhanden sind, so können wir uns nicht anheischig machen, diese zu bestimmen; wir können vielleicht überhaupt nicht einmal ihr Vorhandensein nachweisen und trotzdem wissen wir aus den synthetischen Versuchen, dass diese 0,01 Proc. die Gährung ganz wesentlich beeinflussen. Wir wissen, dass Kapronsäure noch stärker gährungsstörend wirkt als Buttersäure, und es giebt noch eine ganze Reihe ähnlicher Substanzen, die in ähnlicher Weise wirken. Sie wirken weniger dadurch, dass sie die zuckerspaltende Kraft der Hefe beeinträchtigen als dadurch, dass sie das Hefenwachsthum hindern (vergl. S. 740).

Zur Presshefenfabrikation ohne Alkoholgährung werden nach J. Rainer in Wien (D. R. P. Nr. 10,135) die Eiweissstoffe aus Cerealien, Mais, Leguminosen, Kleie, Treber u. dgl. mit der 15 bis 20fachen Menge schwach alkalischen Wassers ausgezogen und mit etwa 4 Proc. Milchsäure oder 0,25 Proc. Phosphorsäure, bezieh. 0,4 Proc. Schwefelsäure oder Salzsäure bei 38 bis 40° peptonisirt, oder auch sofort mit den genannten Säuren in schwachen Lösungen macerirt und gleichzeitig in Peptone umgesetzt, unter Beigabe von 1 Th. Trockenmalz oder 5 Th. Malzkeimen auf je 1 Th. vom Trockengewichte der Eiweissstoffe. Bei Anwendung einer Temperatur von 38° genügen zur Peptonisirung 18 bis 20 Stunden; doch kann dieselbe auch bei niedrigeren Temperaturen und diesen entsprechend innerhalb einer längeren Frist nahezu vollkommen bewerkstelligt werden. Bei der Verarbeitung von Malzkeimen allein ist ein Zusatz von Malz überflüssig, da die in denselben enthaltene Diastase für den Process der Peptonisirung mehr als ausreicht, und ist daher nur die Anwendung einer der genannten Säuren in dem angegebenen Verhältnisse hierbei nöthig. Die Pepton haltige Flüssigkeit wird von den festen Stoffen durch blosses Auslaugen oder durch Auspressen oder Ausschleudern getrennt und allenfalls noch durch Filtration sorgfältig gereinigt. Vor der Reinigung durch Filtriren oder Absetzen jedoch ist es räthlich, die vorhandene Säure mittels Natron abzustumpfen, oder besser die Flüssigkeit mit basisch phosphorsaurem

alk zu sättigen. Dem Peptongehalt der Flüssigkeit entsprechend, wird gefähr die Hälfte vom Trockengewichte der Peptone an verkleisterter ärke, welche in bekannter Weise durch Kochen unter Zusatz mineracher Säuren in Dextrose umgesetzt wurde, oder von Maltose, Melasse er endlich Zucker mit etwas Ansatzhefe zur Einleitung des Hefenchsthums zugesetzt, wobei die angeführten Kohlenhydrate jedoch ts nur 0,5 bis 1 Proc. vom Gewichte der Gesammtflüssigkeit betragen llen und dann auch ausschliesslich nur zur Bildung des Zellengewebes enen. Die Vegetation der Hefe wird am besten und sichersten bei den emperaturen von 18 bis 21° stattfinden, da bei höheren Wärmegraden d ebenso bei Zugabe einer grösseren Menge von Kohlenhydraten icht Verluste dadurch entstehen, dass die angewendeten Zuckerarten m Theil in Milchsäure- oder Alkoholgährung übergingen, anstatt nur n Zellenstoff der Hefe zu liefern. Die Kultur der Hefe erfolgt entder in flachen Gefässen, damit genügend viel atmosphärische Luft hintreten könne, oder besser und sicherer in tieferen Bottichen, unter inleiten von Ozon haltiger Luft, Einführen von Wasserstoffsuperxyd u. dgl.

Nach Mittheilungen von Bramsche und Heinzelmann (vgl. . 742) sind die so erzeugten Hefenzellen rund, mit vielen Kugelacterien verunreinigt. Die Hefe gährt schnell, hat aber keine Nachährung.

Nach H. Veitch Haig in Cameron Bridge (Engl. P. 1879 r. 5106) werden 8 Th. Hopfen und 1 Th. Quassiaholz mit Wasser ufgekocht, dann mit Malz eingemaischt und bei 26 bis 36° der Gährung berlassen. Nun wird etwas Natriumcarbonat zugesetzt und die Masse it einer Maische von 40 Th. Roggen und 30 Th. Malz vermischt.

Um Hefe zu conserviren soll man nach A. G. Jericka[1]) dieelbe abpressen und mit concentrirtem Malzextract mischen.

Um in Hefenfabriken die Ausbeute an reiner, Stärke reier Hefe zu bestimmen, muss man nach O. Durst[2]) das gesetzte Stärkemehl erst nach seinem ursprünglichen Feuchtigkeitsehalt als völlig trockene Stärke bestimmen, dann 50 Proc. Wasserfsaugung dazu rechnen und das gefundene Gewicht nasser Stärke on dem Bruttogewicht der erhaltenen Hefe abziehen. Dagegen ebt M. Hayduck hervor, dass der Wassergehalt Stärke haltiger resshefe bis zu 10 Proc. schwankt; reine Presshefe hatte im Mittel 3,5 Proc. Wasser. Um nun aus dem ermittelten Wassergehalt ner Stärkemehl haltigen Presshefe den Gehalt der reinen Presshefe rechnen zu können, ist es nur nothwendig, möglicht genaue Durchhnittszahlen für den Wassergehalt der Presshefe und der feuchten tärke in dem Zustande, wie sie in der Presshefe vorkommt, zu besitzen. ür die Presshefe kann man den Wassergehalt zu rund 74 Proc. an-

1) Listy chem. 5 p. 229.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 4.

nehmen. Bezeichnen wir nun in einer abgewogenen Menge Stärkemehl haltiger Presshefe, deren Gewicht gleich a sein mag, den Gewichtsantheil des Presshefe mit x, den Gewichtsantheil der feuchten Stärke mit y und ist der Wassergehalt der a Gewichtstheile gleich b, so haben wir die beiden Gleichungen $x + y = a$ und $\frac{74}{100} x + \frac{36}{100} y = b$. Es berechnet sich hieraus das Gewicht der in der Mischung enthaltenen Presshefe: $x = \frac{50}{19} b - \frac{18}{19} a$. Verwendet man ein für allemal 10 Grm. Presshefe zur Wasserbestimmung, so berechnet sich x nach der einfachen Formel $x = 2{,}63\,b - 9{,}47$. Einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Werthes einer Presshefe durch annähernde Bestimmung der Stärkemehlbeimischung wird die Wasserbestimmung in der Hefe immerhin geben können.

E. Geissler[1]) bringt zur Vergleichung des Wirkungswerthes verschiedener Hefeproben etwa 3 bis 4 Grm. derselben in 100 Kubikcentim. einer 10procentigen Zuckerlösung, hält 1 Stunde lang bei 25 bis 30° und bestimmt, welche Sorte am meisten Kohlensäure entwickelt hat. Es kann dies dadurch geschehen, dass man die Kohlensäure in Kalkwasser leitet und den kohlensauren Kalk wiegt, oder die Kohlensäure in einer Gasbürette misst, oder indem man das Kochfläschchen, in welchem sich Hefe und Zuckerlösung befinden, mit einem Chlorcalciumrohre verschliesst und vor und nach der Gährung wiegt. Diese Methode lässt sich jedoch nur bei frischer Hefe anwenden. Als Verfälschungsmittel der Presshefe nennt man neben Gyps vorzugsweise die Stärke. Die einfache Feststellung, dass Stärke vorhanden, etwa durch das Mikroskop, genügt aber zur Nachweisung einer Verfälschung durchaus nicht, da Stärke nicht allein zur Gewichtsvermehrung der Hefe zugesetzt wird, sondern auch aus technischen Gründen. Die Bestimmung der Stärke kann nur durch Umwandlung derselben in Zucker geschehen. Weit einfacher ist zur Feststellung des Werthes der Presshefe die Bestimmung der reinen Hefe in derselben, zumal dieselbe gleichzeitig die des Wassers, der Asche und Stärke überflüssig macht. Hierzu verfährt man folgendermaassen. Man rührt etwa 3 bis 4 Grm. Presshefe sorgfältig mit Wasser an, verdünnt und erhitzt bis zur vollständigen Verkleisterung. Dann giebt man auf 150 Kubikcentim. einige Tropfen Salzsäure zu und erhitzt, ohne zu kochen, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit mit Jod sich nicht mehr blau, sondern amaranthroth färbt, alle Stärke also in Dextrin und Zucker verwandelt ist. Man wäscht erst mehrmals unter Absitzenlassen, dann auf einem gewogenen Filter gründlich aus, trocknet und wiegt. Die auf dem Filter zurückbleibende Hefe ist ziemlich weiss und vollkommen rein. Zu welchen Trugschlüssen man durch Bestimmung der Stärke allein verleitet werden könnte, zeigen folgende Hefenanalysen:

1) Pharm. Centralh. 1880 p. 456.

Probe	Wasser	Asche	Stärke	Reine Hefe
1	63,9 Proc.	1,8 Proc.	13,0 Proc.	7,7 Proc.
2	66,2	2,1	11,0	7,5
3	62,5	2,5	15,0	6,3
4	58,0	1,8	20,0	6,1
5	75,1	2,0	5,0	7,0
6	73,8	2,4	—	13,1

Die Stärke der ersten 5 Proben war Kartoffelstärke, Nr. 6 enthielt keine Stärke. Dass die einzelnen Zahlen bei weitem nicht auf 100 Proc. stimmen, hat wohl seinen Grund darin, dass sich in der gewöhnlichen Hefe noch eine Menge Farb- und Extractivstoffe finden, während die aufgeführte Hefe vollkommen reine Hefe darstellt. Es ist auch vorgeschlagen worden, Hefe und Stärke durch Abschlämmen zu trennen, da sich Hefe weit weniger schnell absetzt als Stärke. Bei einiger Aufmerksamkeit und Uebung gelingt dies allerdings nicht schwer; man muss aber, um möglichst hefefreie Stärke in dem zurückbleibenden Bodensatz, möglichst stärkefreie Hefe in dem Abgeschlemmten zu erhalten, die Operation mindestens 12 bis 15mal wiederholen und das Abgegossene stets mit dem Mikroskop oder nach dem Tödten der Hefe durch Kochen mit Jodtinctur prüfen. Die Hefe in den abgegossenen Waschwässern setzt sich nach 12 Stunden gleichfalls vollständig ab. Geissler erhielt durch diese Methode in der ersten Presshefe bei zwei Bestimmungen 14,5 bezieh. 15,0 Proc. ziemlich weisse Stärke, 20,8 bezieh. 20,6 Proc. nach dem Trocknen stark gelbbraun aussehende unreine Hefe (vgl. S. 741).

Das Zymometer von Zincholle[1]) soll ebenfalls dazu dienen, den Werth einer Hefe durch Messung der entwickelten Kohlensäure festzustellen. Zu diesem Zweck wird eine bestimmte Menge der Hefe mit einer Lösung von 80 Grm. Zucker in 1 Liter Wasser bei 15° hingestellt. Die entwickelte Kohlensäure tritt in den einen Schenkel eines theilweise mit Oel gefüllten U-Rohres, auf dem Oele des anderen Schenkels schwimmt eine hohle Glaskugel, welche durch einen über eine Rolle geführten Faden die Bewegung des Oeles auf einen Zeiger überträgt. Durch eine entsprechende Vorrichtung kann dieses Steigen des Oeles auch durch den Zeiger auf einen vorbeigezogenen Papierstreifen übertragen werden.

B. *Weinbereitung und Untersuchung.*

Die Herstellung der Malagaweine beschreibt A. Zweifel[2]). Die Trauben werden meist noch mit den Füssen ausgepresst und gelangt der abgeflossene Saft in Fässern zur Gährung. Der feinste Lacrima Christi wird aus dem durch das eigene Gewicht der Trauben abfliessenden Saft gebildet und ist deshalb selten und sehr theuer. Ob

1) Bullet. de la Soc. chim. 35 p. 35.
2) Correspondenzbl. für Schweizer Aerzte 1881; Industriebl. 1881 p. 225.

der Wein trocken oder süss werde (seco oder dulce) liegt lediglich in der Behandlung, indem man zu ersterem die Trauben sofort nach dem Schneiden auspresst, während sie zur Bereitung des süssen Weines vor dem Pressen einige Tage an der Sonne liegen bleiben, damit der Saft concentrirter und zuckerreicher wird. Der viel verbreitete Glaube, als werde zu den süssen Südweinen Zucker gemischt, ist ein durchaus irriger, da die Natur selbst den Zuckergehalt in reichlichem Maasse den Trauben verleiht, gleichwie ein saurer Schweizerwein von Natur sauer genug wächst, ohne dass man ihm Essig beizufügen braucht. Tritt ausnahmsweise im Herbst Regen ein, zur Zeit wo die Trauben noch an der Sonne liegen, so müssen solche sogleich, d. h. früher als sonst gepresst werden, und ergiebt sich alsdann eine geringere Mittelsorte, die nicht so süss, wie die dulce, nicht so trocken wie die seco ist (Abogado) und meist zur Herstellung des dunkeln Malagas verwendet wird, da bei diesem der grosse Gehalt an Süssigkeit meist von gekochtem Zusatz herrührt, oder aber dieser Mangel wird durch kleinen Zusatz von ganz süssem Pedro Jimenez-Wein corrigirt, der aus stärker getrockneten Pedro-Trauben gepresst und Jahre lang für diesen Zweck aufbewahrt wird. Der Alkoholgehalt oben genannter Weine stellt sich gewöhnlich auf 10 bis 12°, in ganz guten Lagen und Jahren bis auf 15°. Die Exportfähigkeit dieser zuckerreichen Weine bedingt einen Gehalt von wenigstens 15° Alkohol und muss einer Sorte, die von Natur diese Ziffern nicht erreicht, reiner Traubensprit zugesetzt werden, der in der Provinz Valencia (gleich Cognac) in reinster Qualität destillirt wird. Dies ist die Bereitung der wirklichen „Malagaweine", die absolut keine fremden gekochten oder irgend andere Substanzen enthalten, und wer diese Weine kennt und auch Gelegenheit gehabt hat, an der Quelle der Produktionsstätten reinen Cyper-, Libanon-, Marsala-, Xeres- und andere südliche süsse Weine zu kosten, der weiss, dass die südliche Sonne allein im Stande ist, solche herrliche Tropfen zu erzeugen, ohne dass der Mensch mit seiner Kunst nachzuhelfen braucht. Um aber dunkelen Malaga (doux noir) zu machen, wird folgender Weise verfahren: Der Hauptstock ist ein gewöhnlicher Wein (der maestro), dem ausser dem nöthigen Alkohol Color und Arope zugesetzt werden, erstere um die schwarze Farbe hervorzubringen, die zweite, um dem Wein mehr Körper und Süssigkeit zu verleihen, und andererseits, um den bitteren Geschmack der Color zu mildern. Sehr bezeichnend ist, dass für den deutschen Markt der Malaga-Dunkel schwärzer und dicker bereitet wird, als für Frankreich, wo man, als in einem weintrinkenden Land, auch wenn man überhaupt schwarzen Malaga geniesst, solchen doch immer weinähnlicher zu haben wünscht. Die Schweiz erhält diesen Wein theils in der einen, theils in der anderen Sorte, je nach Wunsch und wechselt der Zusatz zu 480 Liter Maestrowein 4 bis 5 Arroben (zu 16 Liter) Arope für den deutschen Markt, 2 bis 3 für Frankreich, 1 bis 2 Arroben Color für Deutschland, 1 bis 1,5 für Frankreich. Um die Arope herzustellen, werden trockene Weinbeeren mit V[illegible]feuchtet und ausgepresst. Dieser Saft wird in

einem Kessel gekocht, bis er die gewünschte Consistenz hat, d. h. 35 bis 40° Syrupgehalt. Zur Herstellung der dunkeln Farbe wird ein Kessel halb mit kalt gewordener Arope gefüllt und aufs Feuer gesetzt, bis die Masse in die Höhe steigt wie kochende Milch. Nun wird Wein oder Wasser zugesetzt, um das Ueberfliessen zu hindern, dann schlägt sich dieselbe nieder und man erhält die Color. Die Arope ist ganz dickflüssig, sehr süss und an Himbeersyrup erinnernd, die Color ist flüssiger, schwarz, bitter, brenzlich schmeckend mit widerlichem Geruch und Geschmack. Die Frage, warum in Malaga, und zwar einzig in der ganzen Welt, diese künstliche Zubereitung vorgenommen wird, beantworten die Leute mit den Worten, „dass dies von Alters her so geschehen". Die Spanier selbst trinken diesen versetzten Wein nicht, sondern sie ziehen die vorher erwähnten lieblich schmeckenden Naturweine vor. Es muss noch erwähnt werden, dass die ursprünglich von Trauben herkommenden Arope und Color leider oft durch Feigensaft, Melasse aus den Zuckerfabriken u. dergl. ersetzt werden, und überhaupt unter dem Deckmantel der schwarzen Farbe und dem Zusatz von „Körper", die jeden originellen Weingeschmack unkenntlich machen, in gewissenlosen Händen vielerlei Unfug geschieht. Aus diesem Grunde ist Jedermann, dem es daran liegt, einen reinen Wein zu besitzen, derjenige Malaga zu empfehlen, dessen Farbe die natürliche rothgoldene und dessen Geschmack der des reinen gepressten Saftes der Weintraube ist. Es giebt natürlich in dieser letzteren Sorte auch viele Abstufungen vom ausgezeichneten bis zum geringeren, und besonders macht Alter und richtige Behandlung einen Hauptfaktor in dessen Güte aus, wie auch im Preis, der gegenwärtig durch die drohende Haltung der Phylloxera in einigen Punkten der Weinberge Malaga's einer bedeutenden Steigerung unterworfen ist, und sofern sich die Verheerungen ausdehnen sollten, eine ungeahnte Höhe erreichen könnte.

F. A. Reihlen in Stuttgart (D. R. P. Nr. 10,945) will die zerdrückten Trauben oder Pressrückstände bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzen, um dadurch die Zellen zu zersprengen, in welchen die färbenden und aromatischen Stoffe eingeschlossen sind, so dass diese Stoffe mit Weinmost oder Wasser leicht ausgelaugt werden können. Die so ausgelaugten Häute sollen dann noch Gährungserreger gleich der besten Hefe sein, eine glanzhelle Vergährung ohne den übelen Hefengeschmack liefern und ein neues Material für Champagnerfabrikation und für die Umgährung von Weinen, namentlich Obstweinen bilden. — Nach einem ferneren Vorschlage desselben (D. R. P. Nr. 14,033) sollen die Häute und Kerne der Trauben mit frischem Traubenmost gewaschen, dann getrocknet werden. Getrocknete Häute und Kerne werden ferner aus Rosinen hergestellt, welche man in kaltem Wasser aufweicht und in dem Weichwasser zerquetscht. Die Häute und Kerne wäscht man so lange aus, bis die klebrige Substanz entfernt ist, worauf dieselben bei mässiger Wärme getrocknet werden. Die getrockneten Häute und Kerne werden zusammen oder getrennt zur Bereitung von Wein, Obstwein

und Champagner und zur Schönung des reifen Wein- und Obstmostes durch Kochen verwendet.

A. Kirchner in Illingen, Württemberg (*D. R. P. Nr. 10,954) construirte einen Weinwärmeapparat aus zwei in einander eingeschalteten Glocken oder Hauben, deren Zwischenräume der Wein in dünner Schicht durchströmt, während die innere Glocke durch Wasserdämpfe erhitzt wird.

Die Condensation des ungegohrenen Traubenmostes im Vacuum empfiehlt und beschreibt J. Suchy [1]). Derselbe sucht namentlich auch die Verdienste des Dr. Ferd. Springmühl, um diese Sache ins helle Licht zu stellen.

Durin [2]) bespricht das Zuckern des Mostes, des Trauben-, Aepfel- und Birnenweines. Er verwirft die Verwendung des Stärkezuckers (vergl. Jahresb. 1880 S. 631), empfiehlt aber die Verwendung des weissen krystallisirten Zuckers.

Die Kunstweinfrage bespricht J. Nessler [3]). Verbesserter oder gallisirter Wein ist ein Getränk, welches aus zu saurem Traubensaft und der entsprechenden Menge Wasser und Zucker (weniger gut Weingeist) dargestellt wurde. Wenn man einem Wein Glycerin, Essenzen, Aether, Zucker nach beendeter Gährung zusetzt, welche den Wein als besser erscheinen lassen, so wird der Wein doch nicht als verbessert oder gallisirt bezeichnet. Jeder andere Zusatz als Zucker zum Most oder Weingeist zum Wein, welcher bezweckt diesen letzteren wesentlich zu ändern, oder der ermöglicht, dass die Flüssigkeit mit mehr Wasser verdünnt werden kann als es sonst bei dem vorhandenen Traubensaft oder Wein füglich geschehen könnte, bedingt den Kunstwein. Beim Verbessern oder Gallisiren des Weines hat sowohl die Verdünnung desselben, als auch die Erzeugung der Menge Wein eine gewisse Grenze; es kann nur so viel Wasser zugesetzt werden, dass die vorhandene Säure noch in richtigem Verhältniss zum Wein steht. Sobald Säuren oder säurehaltige Körper zugesetzt werden, ist sowohl die Verdünnung, als die Menge, welche dargestellt werden kann, unbegrenzt. Da die meisten Consumenten den Wein nur nach seinem Gehalt an Säure und an Weingeist beurtheilen, so können sie ein mit Säuren, Weingeist u. s. w. dargestelltes Getränk als echten Wein kaufen, wenn er auch nur sehr wenige oder keine von Trauben herrührende Bestandtheile enthält. Süsse und Bouquet steigern den Preis mancher Weine ganz ausserordentlich. Es ist dies insofern gerechtfertigt, als man diese Eigenschaften bei ganz echten Weinen nur in besten Reblagen, bei sorgfältigem Bau der Reben, sehr später Lese, Auslesen der Trauben und aufmerksamster Behandlung des Weines erreicht. Wenn also Jemand einen süssen oder bouquet-

---

1) Dingl. Journ. 243 p. 70. Die Färberzeit. macht neuerdings die überraschende Mittheilung, dass der angebliche Prof. Dr. John Suchy lediglich Dr. Ferd. Springmühl selbst ist; daher Vorsicht!

2) Sucrer. indig. 17 Nr. 8 und 10.

3) Weinlaube 1881; Industriebl. 1881 p. 265.

reichen Wein zu theurem Preise kauft, so ist er berechtigt anzunehmen, dass derselbe aus besonders reifen Trauben mit grösster Aufmerksamkeit dargestellt wurde. Sicher würde man keinen so hohen Preis für den Wein anlegen, wenn man wüsste, dass die Süsse desselben von zugesetztem Glycerin oder das Bouquet von Essenzen, Aether und sonstigen beigemischten Stoffen herrührt. Weine, welchen also durch die genannten Stoffe der Schein von etwas Besserem ertheilt wurde, als sie sind, sind als Kunstweine zu betrachten, da das, was den Preis des Weines vorzugsweise bedingt, nicht von Trauben herrührt, sondern künstlich zugesetzt wurde. Die Rothweine sind nicht nur in ihrer Farbe, sondern auch in anderen Eigenschaften vom Weisswein verschieden und haben in Deutschland allgemein einen höheren Preis, als diese letzteren. Rothweine, welche durch Zusatz von dunkelrothem, südländischen Wein, Fruchtsaft, Malven- oder anderer Farbe aus Weissweinen dargestellt wurden, sind daher ebenfalls mit dem Namen Kunstwein zu bezeichnen. Von manchen Chemikern werden alle jene Getränke, welche nicht ausschliesslich aus Traubensaft dargestellt wurden, als Kunstweine bezeichnet, während die Fabrikanten von Kunstweinen diese letzteren als verbesserte oder gallisirte Weine verkaufen. Es ist aber sicher nicht gerecht, wenn man ein Getränk, das z. B. aus 80 Proc. Traubensaft und 20 Proc. Zuckerwasser dargestellt wurde, auf die gleiche Stufe stellt, wie eine aus Wasser, Weingeist, Weinsäure, Glycerin u. s. w. dargestellte Flüssigkeit. Wie es andererseits sicher nicht zulässig ist, dass ein Fabrikant, Weinhändler oder Wirth den Consumenten einen solchen Kunstwein unter der Vorspiegelung verkauft, er sei der Hauptsache nach aus Traubensaft dargestellt worden. Es giebt viele Leute, welche einen Wein trinken, von welchem sie mit Sicherheit wissen, dass zu seiner Darstellung ausser Traubensaft auch eine gewisse Menge reinen Zuckers und Wassers, aber keine anderen Stoffe verwendet wurden. Niemand aber kauft wissentlich eine aus Wasser, Weinsäure und anderen Chemikalien dargestellte Flüssigkeit als Wein, einerseits, weil man eine solche Flüssigkeit viel billiger und besser selbst darstellen könnte, und andererseits, weil man doch nicht sicher weiss, welche Wirkung die verwendeten Stoffe auf die Gesundheit des Menschen ausüben. Es wird daher wohl Niemand, der die Verhältnisse des Weinhandels irgend näher kennt, die Ansicht haben, dass der Kunstwein als verbesserter Wein, also unter derselben Bezeichnung verkauft werden darf, wie ein Wein, der aus Traubensaft unter Zusatz einer gewissen Menge von Zucker oder Weingeist und Wasser dargestellt wurde. Die Kunstweine werden unzweifelhaft nur zu dem Zweck der Täuschung dargestellt; denn wenn der Fabrikant in einzelnen Fällen dem Weinhändler oder Wirth auch angiebt, dass das zu verkaufende Getränk ganz oder theilweise aus Säure, Glycerin u. s. w. dargestellt wurde, so kann er doch sicher voraussetzen, dass dem Consumenten diese Mittheilung nicht gemacht wird, und dass der Weinhändler oder Wirth das Getränk nur deshalb vom Fabrikanten kauft, weil er fürchtet, die Darstellung bei ihm selbst nicht geheim halten zu können. Die Fabrikation

von Kunstweinen benachtheiligt sowohl die Consumenten als die Producenten von Wein und untergräbt den ehrlichen Weinhandel.

Das Reichsgericht hat bezüglich des gegypsten Weines folgendes Erkenntniss gefällt: Wird Rothwein zur Erhöhung seiner Farbe derart gegypst, dass auf ein Liter ein Beisatz von 3,09 bis 4,17 Grm. Calciumsulfat kommt, so lässt sich derselbe ohne Rechtsirrthum als „gefälschter Wein" und als „Kunstwein" erklären, dessen Verkauf oder Feilhalten als reiner Naturwein, unter Verschweigung seiner wirklichen Beschaffenheit, nach § 10 und § 11 des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 zu bestrafen ist [1]).

Die Behandlung leerer Weinfässer bespricht J. Nessler [2]). Geschimmelte Fässer können in verschiedener Weise gereinigt werden, wichtig ist aber vor allem, dass man kein heisses Wasser hineinbringt, bevor der Schimmel möglichst gut mit einer Bürste entfernt wurde; denn durch das Uebergiessen des Schimmels mit heissem Wasser entstehen riechende und schmeckende Stoffe, welche in das Holz eindringen und dann nur sehr schwer zu entfernen sind. Die Verwendung von gebranntem Kalk ist unvortheilhaft. Am besten eignet sich ein Gemisch von 125 Grm. Schwefelsäure mit 1 Hektoliter Wasser.

Bei der Bestimmung des Trockenrückstandes von Wein erhält man nach L. de Saint-Martin [3]) je nach der angewendeten Temperatur verschiedene Angaben. Er empfiehlt 5 Kubikcentim. Wein unter Verwendung trockner, verdünnter Luft bei 48 bis 50° zu verdunsten.

Die Bestimmung des Zuckers im Wein und Most bespricht R. Ulbricht [4]). — Zur Nachweisung von Rosanilin, Safranin und Methylviolett im Rothwein schüttelt J. Macagno [5]) den Wein mit Essigäther und untersucht diesen dann mit dem Spectroscop. — A. Pizzi [6]) schüttelt zur Nachweisung von Campecheholzfarbstoff 20 Kubikcentim. des zu untersuchenden Rothweines mit 2 Grm. Braunsteinpulver, filtrirt, behandelt die Flüssigkeit mit Zink und Salzsäure, um dadurch Hämatoxylin zurückzubilden, welches dann durch die bekannten Reactionen erkannt wird.

B. Haas [7]) bespricht die Nachweisung von Fuchsin, Orseille und Persio im Weine. Die gebräuchlichsten Methoden der Fuchsinnachweisung sind die von Romei und die von Falières-Ritter angegebenen. Nach der ersteren wird der Rothwein mit Bleiessig im Ueberschusse und mit Amylalkohol versetzt und durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit steigt der Amylalkohol zum Theil an die Oberfläche

1) 1. Strafsenat. 10. Febr. 1881; vgl. auch Pharm. Centralh. 1881 p. 289.
2) Wochenbl. des landw. Vereins in Baden 1881 p. 179.
3) Bullet. de la Soc. chim. 36 p. 139.
4) Landwirthschaftl. Versuchsst. 27 p. 77.
5) Chemic. News 43 p. 169.
6) Gazz. chim. 11 p. 120.
7) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. 369.

und ist bei Gegenwart von Fuchsin roth gefärbt. Ein beträchtlicher Antheil des Amylalkohols wird jedoch vom Bleiniederschlage zurückgehalten, und es können daher auf diese Weise nur grössere Mengen von Fuchsin im Weine nachgewiesen werden. Um auch Spuren von Fuchsin im Weine zu entdecken, ist es nothwendig, mindestens 100 Kubikcentim. Wein mit Bleiessig im Ueberschuss zu versetzen, zu erhitzen, zu filtriren, dem Filtrate etwas Bleiessig zuzusetzen, um sich zu überzeugen, dass die Fällung eine vollständige war und das klare Filtrat mit Amylalkohol zu schütteln. Bei vielen echten, besonders bei sehr dunkelen Rothweinen ist oft das Filtrat röthlich gefärbt; diese röthliche Farbe wird jedoch vom Amylalkohol nicht aufgenommen. Behandelt man genau nach dem eben beschriebenen Verfahren einen mit Orseille und einen mit Persio gefärbten Weisswein, so erhält man in dem ersteren durch Bleiessig einen blauen, in dem letzteren einen schön violetten Niederschlag, und das Filtrat ist im ersten Falle schwach röthlichgelb, im zweiten Falle hellroth. Schüttelt man nun das Filtrat, in welchem durch Bleiessig kein Niederschlag mehr entsteht, mit Amylalkohol, so färbt sich dieser in beiden Fällen deutlich roth. Der Orseillefarbstoff wird also durch Bleiessig nicht vollständig gefällt. Es ist wichtig, diese Thatsache zu kennen, weil es sonst leicht vorkommen kann, dass ein mit Orseille gefärbter Wein als ein fuchsinhaltiger bezeichnet wird. Man kann durch eine einfache Reaction die beiden Farbstoffe von einander unterscheiden. Wird nämlich die in einem Reagenscylinder befindliche, roth gefärbte Amylalkoholschicht in einen anderen Reagenscylinder abgegossen und mit Salzsäure versetzt, so tritt, wenn die rothe Farbe durch Fuchsin bedingt war, Entfärbung ein, während Orseille und Persio nicht entfärbt werden. Man kann die Prüfung noch dadurch vervollständigen, dass man den roth gefärbten Amylalkohol in zwei Hälften theilt, und in einer die Prüfung mit Salzsäure vornimmt, die andere aber mit Ammoniak versetzt, wodurch das Fuchsin ebenfalls entfärbt (oder gelblich gefärbt) wird, während die durch Orseille oder Persio bedingte rothe Farbe des Amylalkohols sich in Purpurviolett verwandelt.

Nach der Methode von Falières-Ritter werden 200 Kubikcentim. Wein zur Verdampfung des Alkohols auf das halbe Volumen gebracht; man lässt erkalten, giesst in einen oben und unten mit einem Glashahn verschlossenen Trichter, setzt 10 Kubikcentim. Ammoniak zu und schüttelt das Gemisch durch. Setzt man jetzt nach und nach kleine Mengen Aether zu und verleiht dem Trichter nach jedesmaligem Zusatz eine rotirende Bewegung, ohne zu stark zu schütteln, weil sich sonst eine Emulsion bildet, so löst der Aether das Fuchsin vollständig auf. Nach dem letzten Aetherzusatz überlässt man der Ruhe und es bilden sich zwei deutlich getrennte Schichten. Man lässt die untere abfliessen, wäscht die Aetherschicht einigemal mit Wasser, unter jedesmaligem Ablassen der wässerigen Lösung, und giesst schliesslich die ätherische Lösung in einen gut ausgetrockneten Glasballon, in welchen man ein 10 Centim. langes Stück weisse Stickwolle gebracht hat. Ausserdem hat man den-

von ... verbunden, um den abdestillirten
duc... des Aethers verdampft, so
... je nach der Menge des Fuchsins.
gen... allgemein gebräuchlichen Methode
der... Auswaschen der ammoniakalischen
Cal... Wasser mehrmals wiederholt, man bei
fül... kommen kann, dass dieses voll-
Fu... Wolle dann gar nicht gefärbt wird.
... so ist der Aether nach dem Schütteln
... gemachten Weine farblos; enthält
... sondern Orseille oder Persio, so färbt
... dann der Färbeversuch mit Wolle vorge-
... in beiden Fällen roth. Der Unterschied
... oder Persio liegt also bei dieser Methode
... des Aethers bei Anwesenheit der letzteren. Die
... 1880 S. 635) angegebene Prüfung auf Fuchsin
... die rothe Farbe der Wolle von Orseille und
... durch Erhitzen mit Salzsäure ausgezogen und
... durch Ammoniak wird sie in Purpurfarbe ver-

... von F. König (Jahresb. 1880 S. 637) em-
... Spuren von Fuchsin mindestens 100 Kubikcentim.
... Das Schütteln darf auch hier nicht zu stark vorge-
... weil sich sonst eine Emulsion bildet. Ist der Wein
... so tritt nach längerem Erhitzen des mit Ammoniak
... Entfärbung ein. Lässt man nun den Wein etwas ab-
... denselben ein wenig, so kommt die rothe Farbe
... Wird die Wolle aus der heissen Flüssigkeit
... die rothe Farbe derselben verschwunden ist, und
... der Luft ausgesetzt, so färbt sie sich roth. Wird dieselbe
... der heissen Flüssigkeit rasch herausgenommen und sogleich
... Wasser ausgewaschen, so bleibt nur eine Spur von Farbstoff in der
Wolle zurück. Unter Befolgung dieser Vorsichtsmaassregeln lässt sich
... der Methode von König Fuchsin von Orseille sicher unterscheiden.
Die geringe Spur des Farbstoffs, der in der Wolle zurückbleibt, wird
durch Kochen mit Kalilauge grösstentheils zerstört, bei der weiteren
Behandlung mit Aether bleibt dieser farblos und wird durch Zusatz von
Essigsäure nicht geröthet. In Anbetracht der Nothwendigkeit, Fuchsin
von Orseille und Persio zu unterscheiden, ist die von Pasteur, Ba-
... und Wurtz empfohlene Barytmethode, sowie die Magnesiaprobe
... da der Orseillefarbstoff durch Baryt und Magnesia nicht
..., sondern, wie durch Ammoniak, in Purpurfarbe verwandelt wird.
... man daher einen mit Orseille oder Persio gefärbten Weisswein
mit Barytwasser oder gebrannter Magnesia im Ueberschuss und filtrirt,
so erhält man ein purpurrothes Filtrat. Zu bemerken ist noch, dass das
... durch die im Weine sich bildenden Niederschläge der Flüssig-

keit entzogen und zu Boden gerissen wird. Hat sich also in einem Rothweine ein Niederschlag gebildet, so ist auch dieser auf Fuchsin zu prüfen. — Auch J. Nessler[1]) bestätigt, dass Fuchsin durch sich im Weine bildende Niederschläge herausgefällt werden kann.

C. Jegel[2]) untersuchte das Verhalten des Rothweinfarbstoffes zu Zink. Schüttelt man Rothweine mit Zinkpulver, so werden blasser gefärbte schon in der Kälte in 5 bis 10 Minuten entfärbt. Intensiver gefärbte entfärben sich in der Kälte langsam, rasch jedoch beim Erwärmen. Die entfärbte Flüssigkeit sieht hellbräunlich aus und giebt nach der Filtration beim Stehen an der Luft nach und nach einen tief violetten Niederschlag, der in Säuren mit rother Farbe löslich ist. Ein gleiches Verhalten zeigt von den zur Weinfärbung benützten Farbstoffen nur der der Heidelbeere. Bei letzterem tritt jedoch die Oxydation und die dadurch bewirkte Fällung des Farbstoffs im Filtrat so rasch ein, dass ein klares Filtrat gar nicht erhalten wird. Kocht man blaue Traubenbälge mit Wasser und Zinkpulver, so werden die Bälge rasch lichtgrün. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich an der Luft ein tief violetter Niederschlag aus. Es ist auf diese Weise möglich, eine grössere Menge des violetten Weinfarbstoffs darzustellen. — F. Jean[3]) empfiehlt die volumetrische Bestimmung des Oenolins und Oenotannins im Weine mittels Jodlösung.

Zur Nachweisung der Salicylsäure im Wein und Bier werden nach A. Remont[4]) 200 Kubikcentim. der Flüssigkeit zur Austreibung der Kohlensäure und des Alkoholes erwärmt, mit Aether ausgeschüttelt, dieser verdunstet, der syrupartige Rückstand wird mit Chloroform ausgezogen und dieser verdunstet. Die Salicylsäure bleibt in kleinen Krystallen zurück, wird zur Bestimmung in 100 Kubikcentim. Wasser gelöst und colorimetrisch mit Eisenchlorid bestimmt. — H. Pellet und J. de Grobert[5]) schütteln 100 Kubikcentim. mit Schwefelsäure angesäuerten Wein zweimal mit Aether aus, verdunsten diesen, neutraliren den Rückstand mit Natron, verdunsten, setzen 5 Tropfen Schwefelsäure und 20 Kubikcentim. Benzin zu und bestimmen die darin gelöste Salicylsäure nunmehr colorimetrisch mit Eisenchlorid.

C. *Bierbereitung.*

Gerste und Malz. Die Verbesserung der Gerstencultur in Oesterreich bespricht G. Fassbender[6]). — J. S. Wagner[7]) die Chevaliergerstencultur, die er warm empfiehlt.

1) Biedermann's Centralbl. 10 p. 635.
2) Industriebl. 1881 p. 221.
3) Compt. rend. 93 p. 966.
4) Journ. Pharm. Chim. 4 p. 34.
5) Compt. rend. 93 p. 278.
6) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauer 1881 p. 573.
7) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1881 p. 260.

Hier sei der Gehalt an werthvollen Bestandtheilen von vier Proben der Chevaliergerste angegeben, wovon zwei Sommergersten (I u. II) und die anderen zwei Wintergersten (III u. IV), sämmtliche vier der Kultur von Gruber entstammend. Die Analyse wurde von Aubry, Direktor der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München, ausgeführt.

	I	II	III	IV
Stickstoff . .	1,639	1,634	1,558	1,512 Proc.
Proteïnstoff .	10,25	10,21	9,74	9,40 Proc.
Phosphorsäure	1,007	1,012	1,116	1,113 Proc.

Die Nothwendigkeit einer genauen Sortirung der Gerste betont J. Stein[1]). Die zu den Versuchen verwendete Gerste war vom Taubergrund und wog das Hektoliter 65,25 Kilogrm. bei einem Feuchtigkeitsgehalte von 16,2 Proc. Dieselbe wurde sortirt:

Nr. 1 = 45 Proc. wog das Hektol. 68,0 Kilogrm. das Korn 0,048 Grm.
Nr. 2 = 45 „ „ „ „ 66,8 „ „ „ 0,043 „
Nr. 3 = 8 „ „ „ „ 58,7 „ „ „ 0,029 „
Nr. 4 = 2 „ „ „ „ 47,4 „ „ „ 0,018 „

Nachfolgende Zusammenstellung der erzielten Mälzungsresultate zeigt, dass das Hektolitergewicht für die Qualität der Gerste, d. h. bezüglich ihrer quantitativen Resultate beim Mälzungsprocess durchaus nicht entscheidend ist. Die Differenz des Hektolitergwichts des Malzes gegen jenes der entsprechenden Gerste ist um so weniger bedeutend, je geringer das Hektolitergewicht der Gerste ist. Das Volumen der vermälzten Gerste als Darrmalz ist bei Primasorten grösser, bei geringeren Sorten kleiner, als das Volumen der unvermälzten Gerste. Die Menge Schwemmlinge und der Verlust an Trockensubstanz durch das Mälzen steigen mit abnehmendem Hektolitergewicht der Gerste sehr bedeutend.

Gerstensorten	Procent	Weichzeit Stunden	Keimzeit Tage	Gewicht für den Hektoliter-Kilo		Volumsveränderung Proc.	Gewichtsproportion zwischen Gerste : Malz	Keime Proc.	Verlust an Trockensubstanz
				Gerste	Malz				
1.	45	78	13	68,0	50,14	+ 2,83	100 : 75,73	3,6	10,11
2.	45	76	10	66,8	50,89	+ 1,29	100 : 77,17	3,7	8,94
3.	—	36	9	58,7	46,38	— 4,53	100 : 75,38	3,5	10,69
3.	8	72	7	58,7	45,37	— 1,93	100 : 75,78	5,7	10,58
4.	2	31	6	47,4	34,08	—	100 : 69,40	—	16,5

Fasst man dies alles zusammen und berücksichtigt man noch das Verhalten des Malzes von leichterer Gerste bei dem Maisch- und Abläuterungsprocess, so kommt man zu dem Schlusse, dass es, insbesondere in Oesterreich, vortheilhafter ist, leichtere Gerste zu verarbeiten, wenn sie nur gesund ist, und dieselbe gut zu sortiren, als schwere Gerste zu verbrauen und dieselbe nur zu oft überzahlen zu müssen.

1) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauer 1881 p. 169.

Die **Gerste als Braumaterial** untersuchte W. Schulze[1]). Im Handel als gross- und dickkörnig bezeichnete Gersten haben ein mittleres Korngewicht von 42 bis 47 Milligrm., klein- oder geringkörnige von 30 bis 38 Milligrm., leichtere sind nicht als Braugersten zu bezeichnen. Man glaubt nun, dass gleiche Gewichtsmengen schwerer Gerste mehr nutzbare Stoffe enthalten als leichtere Gerste. Nachfolgende Tabelle enthält den Gehalt verschiedener Gerstenproben mit verschiedenem Korngewicht:

Woher die erste stammt	Durchschnittl. Korngewicht	100 lufttr. Gerste bestehen aus		In 100 Theilen Gerstentrockensubstanz sind enthalten:										
	Mgr.	Wasser	Trockensubstanz	Stärke	Stickstoff	Proteïnkörper ($N \times 6,25$)	Kali K_2O	Natron Na_2O	Kalk CaO	Magnesia MgO	Eisenoxyd Fe_2O_3	Phosphorsäure P_2O_5	lösl. Kieselsäure SiO_2
essburg, Ung.	30,1	13,85	86,15	62,45	1,917	11,98	0,621	0,045	0,046	0,241	0,016	0,949	0,791
denburg, „	31,2	15,09	84,91	62,16	1,870	11,69	0,646	0,072	0,045	0,233	0,016	0,975	0,775
„ „	32,1	15,07	84,93	64,39	1,873	11,71	0,565	0,145	0,040	0,235	0,013	1,037	0,765
ab, „	32,4	13,43	86,57	64,06	1,781	11,13	0,435	0,247	0,032	0,242	0,015	1,007	0,685
radisch . .	33,7	14,39	85,61	65,93	1,688	10,55	0,569	0,124	0,048	0,228	0,017	1,001	0,733
„ . .	34,0	15,43	84,57	64,22	1,994	12,46	0,582	0,065	0,046	0,217	0,014	0,962	0,759
denburg, Ung.	34,3	14,44	85,56	62,38	1,843	11,52	0,526	0,232	0,042	0,228	0,012	1,020	0,776
radisch . .	34,4	15,12	84,88	64,28	1,907	11,92	0,502	0,155	0,041	0,215	0,072	1,027	0,738
einamanger .	34,6	14,79	85,21	64,70	1,873	11,71	0,514	0,134	0,037	0,363	0,028	1,202	0,616
euhäusl, Ung.	34,7	14,63	85,37	65,05	1,754	10,96	0,598	0,107	0,033	0,225	0,040	0,922	0,775
ab, „	35,0	16,01	83,99	62,60	1,896	11,85	0,638	0,067	0,029	0,233	0,012	0,894	0,697
oszegh, „	38,1	13,75	86,25	64,11	1,741	10,88	0,686	0,096	0,037	0,238	0,039	1,063	0,540
alz . . .	38,9	15,11	84,89	63,59	1,785	11,15	0,636	0,050	0,041	0,210	0,035	0,955	0,723
„ . . .	41,5	15,68	84,32	63,82	1,608	10,05	0,583	0,158	0,040	0,219	0,025	0,945	0,677
agdeburg . .	41,7	14,90	85,10	65,25	1,860	11,63	0,585	0,166	0,043	0,225	0,037	1,041	0,603
„ . .	41,7	15,71	84,29	62,88	1,871	11,70	0,666	0,101	0,049	0,216	0,022	0,965	0,731
„ . .	42,0	15,13	84,87	63,38	1,821	11,38	0,629	0,100	0,046	0,219	0,024	0,951	0,731
alz . . .	42,6	15,51	84,49	64,28	1,738	10,86	0,591	0,124	0,037	0,219	0,033	0,947	0,695
chladen, Braunschw.	42,9	16,61	83,39	63,66	1,877	11,73	0,697	0,057	0,052	0,221	0,020	1,042	0,709
endessen, Braunschw.	43,7	15,90	84,10	62,89	1,916	11,98	0,685	0,118	0,042	0,222	0,030	1,112	0,667
chaffhausen .	43,7	15,36	84,64	65,03	1,683	10,52	0,560	0,108	0,043	0,209	0,012	0,951	0,616
forzheim, Bad.	43,9	15,94	84,06	64,78	1,934	12,09	0,615	0,064	0,037	0,226	0,026	0,968	0,656
arlsruhe, „	44,4	15,73	84,27	63,21	1,742	10,89	0,603	0,081	0,036	0,221	0,021	0,986	0,617
agdeburg . .	45,0	15,57	84,43	61,97	1,689	10,56	0,680	0,147	0,046	0,226	0,019	1,051	0,894
eitmeritz, Böhmen	45,3	13,95	86,05	66,87	1,578	9,86	0,672	0,066	0,036	0,228	0,036	0,953	0,726
attierzoll, Braunschw.	45,5	17,03	82,97	64,94	1,784	11,15	0,646	0,101	0,043	0,222	0,028	1,047	0,740
chöningen, Braunschw.	45,8	16,65	83,35	62,83	2,094	13,09	0,683	0,084	0,049	0,221	0,036	1,088	0,676
eitmeritz, Böhmen	46,0	13,52	86,48	67,72	1,388	8,68	0,609	0,065	0,047	0,233	0,028	0,935	0,775
„ „	46,0	13,95	86,05	66,66	1,511	9,45	0,675	0,038	0,032	0,220	0,027	0,872	0,765

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1881 p. 2, 35, 57, 85 und 105.

[illegible] Korngewicht oder, [illegible] des Kornes einer Gerste [illegible] in 100 Gewichts[illegible] Zusammenhang derart be[illegible] Kleinkörnigkeit immer [illegible]. Das gleiche gilt vom Hektoliter[illegible].

[illegible] Gerstenkörner mit ange[illegible], solche mit hornartiger, [illegible]. Man giebt den [illegible] den Vorzug vor solchen, [illegible]. Man schliesst nämlich [illegible] gennannt) auf rasche und [illegible] beim Mälzen auf der Tenne [illegible] im Metercentner. [illegible] für proteïnreich.

[illegible] Schlusses aus der Mürbheit [illegible] Male Gelegenheit [illegible] beim Mälzen auf der Tenne [illegible] speckige Körner lösen [illegible] 1 bis 2 Tage länger. [illegible] nicht zur Auflösung [illegible] beim Versuche, sie [illegible]. In allen Fällen wird natürlich [illegible]. Wer recht mürbes [illegible], die möglichst wenig [illegible] Körner enthält; [illegible] der Tenne verloren. Bezüg[illegible] bez. Speckigkeit der [illegible] Untersuchung gefunden, [illegible] zukommt: mürbe Gersten sind nicht [illegible] nicht immer proteïnreich. — [illegible] ist die Hülse an der vordern Seite des Kornes glatt; bei andern Körnern bildet sie, von der Mitte des Kornes an bis zum breiten Ende desselben, zahlreiche zarte, niedliche Fältchen oder Runzeln. Man schliesst nun aus einer fein gerunzelten Hülse auf einen mehligen, mürben Mehlkörper, und damit, wie vorhin auseinandergesetzt worden, auf rasche, vollkommene Auflösbarkeit der Mehlkörper beim Mälzen auf der Tenne und auf höhern Stärkegehalt der Gerste. Dieser Schluss von der Runzeligkeit der Hülse auf die Mürbheit des Mehlkörpers trifft in vielen Fällen zu, in vielen aber auch nicht.

Ferner darf nicht jede Gerste, welche Auswuchs enthält, ohne weiteres als [illegible]bereitung untauglich angesehen werden, vielmehr ist immer e[illegible]uchen, wie gross der procentische Gehalt der Gerste an A[illegible] Deutlicher Dumpfgeruch der Gerste, deutet

eine so mangelhafte Keimfähigkeit, dass derartige Gerste zur Malz-eitung völlig untauglich erscheint, dagegen gestattet die Farbe der rste keinen sicheren Schluss auf ihre Keimfähigkeit. Viel halbe rner in einer Gerste deuten auf grosse Geneigtheit derselben zum himmeln.

Den Mittheilungen der wissenschaftlichen Station für auerei in München[1]) entnehmen wir folgende Angaben über rste und Malz. Aus der Untersuchung von 96 Gerstenproben gaben sich folgende Durchschnittswerthe (siehe Tabelle Seite 764).

Darnach weicht die Zusammensetzung der Gersten aus verschie-nen Gegenden sehr auseinander, aber auch in engeren Bezirken finden sentliche Unterschiede statt, wenn auch im Allgemeinen gewisse nder oder Bezirke durch einen vorherrschenden Typus sich aus-ichnen, wie z. B. Böhmen und Mähren, welche stickstoffärmere Gersten fern. Ein mittlerer Proteïngehalt der Gerste von 10,5 Proc. wird t Berücksichtigung der darüber gemachten Erfahrungen für hin-ichend zur sichern Erzeugung eines guten Bieres betrachtet. Wenn r von diesem Gesichtspunkte die obigen Untersuchungsresultate zur itischen Beurtheilung der untersuchten Gersten verwerthen, so ergiebt h, dass 49 Gersten, also über die Hälfte, einen Proteïngehalt von 10,5 d darüber besitzen. Die grösste Anzahl der Gersten, nämlich 73 hen im Proteïngehalt zwischen 9 und 12 Proc. Man könnte diese treme als die Grenzen für zulässige Braugersten betrachten, es wäre er immerhin besser die Grenzen noch etwas enger zu ziehen. Je stick-ffärmer die Gersten sind, desto grössere Vorsicht ist der Malzbereitung zuwenden, desto leichter kommt eine Entartung der Hefe in den aus n Malzen erhaltenen Würzen vor.

Eine Untersuchung von Gerste und des daraus hergestellten Malzes gab folgende Resultate:

Heimath der Gerste	Gerste					
	Trockengehalt Proc.	in 100 Th. Trockensubstanz				
		Stickstoff	daraus berechnete Proteïnstoffe	Asche-bestandtheile	Phosphor-säure
Böhmische, weisse	85,17	1,28	8,01	3,05	0,967
Mährische, Hannagelb	85,33	1,34	8,43	2,73	0,940
Franken, aus d. Schweinfurter Gegend	84,27	1,45	9,07	2,77	0,799
Niederbayerische, aus der Landshuter Gegend	84,34	1,52	9,54	2,86	0,993
Elsässer	84,43	1,53	9,61	2,99	0,677
„	83,84	1,73	10,82	2,93	0,953
Champagner	83,60	1,72	10,78	2,58	0,725

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1881 p. 33 und 353.

das
ein
the
ste
mi
ge

sp
sp
G
w
a
v
T
M

Malz (von der Gerste S. 763)

Trockengehalt Proc.	aus 100 Theilen Trockensubstanz						in 100 Theilen Extract				
	Extract	Maltose	Stickstoff	daraus berechnete Proteïnstoffe	Asche-bestandtheile	Phosphor-säure	Maltose	Stickstoff	daraus berechnete Proteïnstoffe	Asche-bestandtheile	Phosphor-säure
91,71	76,04	53,25	0,444	2,778	1,164	0,504	70,03	0,584	3,653	1,531	0,663
92,93	79,24	49,03	0,423	2,646	1,136	0,509	61,88	0,534	3,339	1,493	0,668
96,84	74,06	45,17	0,413	2,581	1,073	0,445	61,00	0,557	7,485	1,449	0,601
92,94	74,50	47,79	0,535	3,345	1,183	0,561	64,15	0,718	4,492	1,587	0,753
90,04	70,58	39,77	0,563	3,520	1,301	—	56,35	0,798	4,988	1,844	—
93,36	71,20	48,68	0,564	3,528	1,080	—	68,37	0,792	4,955	1,517	—
93,18	70,97	49,62	0,583	3,643	1,205	—	67,79	0,821	5,136	1,697	—

Mit zunehmendem Proteïngehalt ergiebt sich somit auch eine Steige-g der in Lösung gehenden Phosphorsäure.

T. C. Day[1]) hat den Gaswechsel bei keimender Gerste ersucht. 20 Grm. Gerste schieden beim Keimen 593 bis 868 Kubik-tim. oder 1,17 bis 1,71 Grm. Kohlensäure aus. Die Kohlensäure-nge wächst bei steigender Temperatur und Feuchtigkeit. Der Stick-ff der atmosphärischen Luft ist hiebei nicht betheiligt, dagegen wird uerstoff aufgenommen und ein Theil des Wasserstoffes zu Wasser ydirt, entsprechend der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 = 6\,CO_2 +$ H_2O.

Beim Weichen von Gerste in reinem Wasser lösen sich ch J. Mills[2]) zwei Eiweissstoffe, wovon der eine bei gewöhnlicher mperatur, der andere bei 100° durch Metaphorsäure gefällt wird. pshaltiges Wasser löst den ersteren dieser Stoffe nicht; es wird daher m Einweichen der Gerste gypshaltiges Wasser empfohlen.

Auch E. Ullik[3]) untersuchte den Einfluss des Wassers f den Keimprocess. Bei Anwendung von 600 Grm. Gerste rde das Wasser 4mal gewechselt; die erste Weiche dauerte 12 Stunden, drei folgenden jede 20 Stunden, die ganze Weichdauer betrug daher Stunden. Zu jeder Weiche wurden 50 Kubikcentim. des betreffenden assers verwendet, also im ganzen 2 Liter. Nach jeder Weiche wurde s Wasser so vollständig als möglich abgezogen und gemessen. Die rchschnittliche Menge betrug 425 Kubikcentim. Die Zusammen-zung der verwendeten Wässer war folgende (Grm. im Liter):

1) Journ. Chem. Society 36 p. 645.
2) Chemic. News 44 p. 258.
3) Zeitschrift der Brauindustrie Böhmens 1880; Zeitschrift f. d. gesammte auwesen 1881 p. 130.

	Elbewasser	Quellwasser	Gypslösung a	Gypslösung b
Kali	0,0041	0,0028	—	—
Natron	0,0082	0,0093	—	—
Kalk	0,0326	0,1467	0,2020	0,1000
Magnesia . . .	0,0063	0,0233	—	—
Kieselsäure . .	0,0110	0,0165	—	—
Schwefelsäure .	0,0132	0,0021	0,2886	0,1430

Die Gerste, welche zu den Versuchen diente, war eine gute schwere Gerste 1879er Ernte; dieselbe enthielt, in demselben Zustande, wie sie zu dem Weichen verwendet wurde:

Stickstoff	1,67 Proc.
Kali	0,705
Natron	0,018
Kalk	0,106
Magnesia	0,240
Phosphorsäure	1,030
Kieselsäure	1,590

Ullik bezeichnet die nach der Weiche abgezogenen Flüssigkeiten mit „Quellstockwasser" gegenüber dem „Weichwasser" dem Wasser, welches zur Weiche verwendet wurde. Hinsichtlich der äusseren Erscheinungen beim Weichen zeigten sich bei den fünf Versuchen keine auffälligen Verschiedenheiten, ausser in der Färbung; die hellste Färbung war bei dem mit dem Quellwasser, die dunkelste bei dem mit destillirtem Wasser erhaltenen bemerkbar. Die einzelnen Quellstockwässer wurden der Analyse unterworfen und von unorganischen Stoffen Kali, Natron, Magnesia, Phosphorsäure bestimmt. Aus den erhaltenen Resultaten wurden dann die Mengen berechnet, welche beim Weichen aus den 600 Grm. Gerste ausgezogen wurden oder in dieselben eingetreten sind. In der folgenden Uebersicht sind jene Mengen, welche aus der Gerste ausgetreten mit dem Zeichen —, jene welche aufgenommen wurden, mit + bezeichnet.

	dest. Wasser	Elbe-wasser	Quell-wasser	Gyps-lösung a	Gyps-lösung b
Kali . . .	—0,7796	—0,8569	—0,8516	—0,8729	—0,8579
Natron . . .	—0,0755	—0,0608	—0,0419	—0,0829	—0,0491
Kalk . . .	—0,0327	+0,0004	+0,0656	+0,064	+0,022
Magnesia . .	—0,0525	—0,0538	—0,0703	—0,0906	—0,0714
Phosphorsäure	—0,288	—0,2686	—0,2492	—0,2538	—0,2665
Kieselsäure .	—0,0338	—0,0435	—0,0464	—0,057	—0,0402

Man nimmt ziemlich allgemein an, dass harte Wässer weniger von den Bestandtheilen der Gerste auslaugen als weiche. Die Versuchsresultate lehren nun aber, dass alle übrigen Wässer mehr Kali ausziehen, als das destillirte (also das weichste), am meisten das härteste Wasser, nämlich die Gypslösung a; doch sind die Differenzen nur sehr geringe. Das weiche Elbewasser, das Quellwasser und die Gypslösung b verhalten sich in dieser B[illegible]ahezu gleich. Natron wird mit Ausnahme der Gypslösung a v[illegible]eringerer Menge ausgezogen als vom destil-

lirten Wasser, namentlich aber vom temporär harten Quellwasser und der Gypslösung b. Bei der Magnesia zeigt sich, dass die harten Wässer viel bedeutendere Mengen auflösen, als das destillirte Wasser und das weiche Elbewasser, namentlich bei der Gypslösung a beträgt die Magnesia beinahe das Doppelte von der bei den vorgenannten zwei weichsten Wässern. In Betreff der Phosphorsäure nimmt man wahr, dass alle übrigen Wässer geringere Mengen davon ausziehen als das destillirte, die Differenzen sind aber nur sehr klein; selbst beim temporär harten Quellwasser, welches die geringste Menge Phosphorsäure auslaugt, beträgt die Differenz gegenüber dem destillirten Wasser kaum $^1/_7$ von der durch letzteres ausgezogenen Menge. Das weiche Elbewasser und die dreimal härtere Gypslösung b verhalten sich in Bezug auf die Phosphorsäure ganz gleich.

In Betreff der Phosphorsäure, welche beim Quellen aus der Gerste ausgezogen wird, kann es auffallen, dass bei den einzelnen Wässern so unerhebliche Differenzen sich zeigen, da doch die Meinung sehr verbreitet ist, dass der Kalk der harten Wasser durch Umwandlung der in löslicher Form vorhandenen Phosphorsäure in unlösliches Kalksalz dieselbe vor der Auslaugung wesentlich schützt. Die erhaltenen Resultate lassen aber von einem ausgiebigen derartigen Schutz nichts wahrnehmen und es erklärt Ullik diese Erscheinung damit, dass eine Zersetzung des in der Gerste enthaltenen sekundären Kaliumphosphates und Umwandlung in primäres, oder Umwandlung von bereits entstandenem sekundären Calciumphosphat in lösliches primäres vor sich gehen kann, da die Gerste eine bemerkenswerthe Menge freier Säuren enthält. Versuche haben ihm gezeigt, dass die Phosphorsäure fällende Wirkung des Gypses nach einiger Zeit auf 0 reducirt wird. In Betreff des in einem Wasser reichlich vorhandenen kohlensauren Kalkes, wo die Acidität der Gerste nicht in Betracht kommen kann, ist zu berücksichtigen, dass das Carbonat des Calciums im harten Wasser durch die darin enthaltene freie Kohlensäure in Lösung erhalten und diese Säure, wenn sie nicht entweicht, beeinträchtigt die Umsetzung zwischen dem Carbonat und den primären Phosphaten, also die Fällung der Phosphorsäure. Da die Bestimmung der wirklichen Mengen der organischen Substanzen nicht möglich ist, so bestimmte Ullik die relativen Mengen durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat. In nachstehender Tabelle sind die Werthe für den verbrauchten Sauerstoff, berechnet auf die bei den einzelnen Weichen abgezogenen Wassermengen, zusammengestellt und zugleich die Summen, welche sich auf die Gesammtmenge des Quellstockwassers beziehen, angegeben.

	1. Weiche	2. Weiche	3. Weiche	4. Weiche	Zusammen
Destillirtes Wasser .	0,24	0,26	0,15	0,12	0,77
Elbewasser . . .	0,25	0,28	0,15	0,12	0,80
Quellwasser . . .	0,22	0,20	0,11	0,08	0,61
Gypslösung a . .	0,21	0,20	0,12	0,09	0,62
Gypslösung b . .	0,22	0,24	0,12	0,10	0,68

Man ersieht zunächst hieraus, dass, und zwar ziemlich gleichmässig bei allen fünf Wässern die Menge der ausgelaugten organischen Substanzen bei der 1. und 2. Weiche nahezu gleich ist, dann aber bei der 3. und 4. abnimmt, zuletzt etwa auf die Hälfte herabsinkend. Ferner zeigt sich, dass jene durch obige relativen Zahlen angezeigten Mengen der ausgelaugten organischen Stoffe im Vergleich zur Gesammtmenge der in der Gerste enthaltenen als verschwindend klein anzusehen sind, und dass die drei harten Wässer sich ziemlich gleich verhalten und eine erheblich kleinere Menge an organischer Substanz aus der Gerste aufnehmen als die weichen. Ullik hat sich auch bemüht, die im Weichstockwasser enthaltenen Kohlehydrate und die stickstoffhaltigen Substanzen zu bestimmen und gefunden, dass von einem namhaften Substanzverlust in Bezug auf dieselben im Gerstenkorne nicht die Rede sein kann. Dagegen wiesen die einzelnen Wasser nicht unbedeutende Differenzen auf, indem namentlich die beiden härtesten eine viel kleinere Menge von Kohlehydraten, dagegen aber viel grössere Mengen stickstoffhaltiger Substanzen aufzunehmen scheinen.

Zuletzt sind noch die Resultate eines Weichversuches aufzuführen, bei welchem die Gesammtdauer der 4 Weichen nur 7 Stunden betrug. Verwendet wurde destillirtes Wasser, an abgezogenem Quellwasser wurden 1880 Kubikcentim. erhalten. Die erhaltenen Resultate, berechnet auf die Gesammtmenge des Quellstockwassers, sind nachstehend angegeben, sowie auch zum Vergleiche die bei dem früheren Weichversuch mit destillirtem Wasser erhaltenen.

	7stündige Weiche	72stündige Weiche
Kali	0,6065	0,7796
Natron	0,0451	0,0755
Kalk	0,022	0,0327
Magnesia	0,036	0,0525
Phosphorsäure	0,1372	0,288
Ges. org. Substanz (Sauerstoff)	0,288	0,77
Kohlehydrate (Kupfer)	0,859	0,842
Stickstoff	0,049	0,079

Man sieht, dass der Austritt der Stoffe sehr rasch vor sich geht, indem zwar, mit Ausnahme der Kohlehydrate überall geringere Werthe erhalten wurden, diese aber doch in keinem Verhältniss zu der so kurzen Weichdauer stehen. Besonders auffällig ist dies beim Kali, wo die Differenz keineswegs sehr bedeutend ist. Noch mehr ist dies der Fall bei den Kohlehydraten, in deren Menge sich zwischen der 72stündigen und 7stündigen Weichdauer kein Unterschied zeigt. Berücksichtigt man die Ergebnisse der 5 früheren Versuche, so ergiebt sich, dass im ganzen die Dauer des Weichens von weit grösserem Einfluss auf die Menge der ausgezogenen Substanzen ist, als die verschiedene Beschaffenheit der Wässer[1]).

1) Vergl. F. Fischer, Chem. Technologie des Wassers p. 282.

Im Anschluss an diese Untersuchung hat G. Heut[1]) das Verhalten n böhmischer und bayerischer Gerste gegen destillirtes Wasser untercht. Dieselben enthielten:

	böhmische Gerste		bayerische Gerste	
Stickstoff	1,690 Proc.		1,920 Proc.	
Kali	0,600		0,450	
Kalk	0,086		0,085	
Magnesia	0,228		0,184	
Phosphorsäure . .	0,718		0,703	
Kieselsäure	0,311	in Natron lösl.	0,356	in Natron lösl.
Eisenoxyd	0,013		0,031	

Je 600 Grm. beider Gerstensorten wurden in Glascylindern von leichem Durchmesser mit je 0,5 Liter destillirten Wassers macerirt.)ie Gerste nahm darin eine Höhe von 22 Centim. ein; das Weichwasser tand 2 Centim. über derselben. Die erste Weiche dauerte 12 Stunden; ede der drei auf einander folgenden je 20 Stunden. Nach jeder Weiche rurde das Wasser möglichst vollständig unter Vermeidung von Druck bgezogen und gemessen. Hierbei zeigte sich unter der Voraussetzung, ass der Wasserverlust durch Abdunstung in jedem Versuche nahezu er gleiche war, für die verschiedenen Gerstensorten ein sehr verchiedenes Imbitionsvermögen. Zur Bestimmung der nach dem Abziehen er Gerste mechanisch anhaftenden, nicht mehr abtropfenden Flüssigkeit rurde eine abgewogene Menge der feuchten Körner so lange zwischen nehrmals gewechseltes Fliesspapier gelegt, bis dieses trocken erschien; odann wurde aus der Gewichtsdifferenz die bezügliche Berechnung anestellt. Von 2000 Kubikcentim. Weichwasser wurden nachstehende 'lüssigkeitsmengen erhalten:

	böhmische Gerste	bayerische Gerste	Gerste Ullik's
. Weiche . . .	260 Kubikcentim.	230 Kubikcentim.	320 Kubikcentim.
I. „	404 „	376 „	440 „
II. „	404 „	380 „	460 „
V. „	438 „	432 „	480 „
Anhaftendes Wasser	44 „	60 „	80 „
Zusammen	1550 Kubikcentim.	1478 Kubikcentim.	1780 Kubikcentim.

Von den aus den vier Weichen enthaltenen und vereinigten Ausügen wurden je 100 Kubikcentim. zur Bestimmung der Phosphorsäure, e 500 Kubikcentim. zur Bestimmung der anderen Bestandtheile einedampft und eingeäschert. In nachfolgender Zusammenstellung sind ie gefundenen Mengen entsprechend der Abhandlung Ullik's, auf ein iter Flüssigkeit berechnet, aufgeführt:

	böhmische Gerste	bayerische Gerste	Gerste Ullik's
Kali	0,630 Grm.	0,267 Grm.	0,4380 Grm.
Natron	0,070 „	0,034 „	0,0424 „
Kalk	0,032 „	0,028 „	0,0184 „
Magnesia . . .	0,036 „	0,031 „	0,0295 „
Phosphorsäure .	0,147 „	0,042 „	0,1618 „
Kieselsäure . .	0,044 „	0,026 „	0,0190 „

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1881 p. 418.

600 Grm. böhmische Gerste lieferten 1550 Kubikcentim. Flüssigkeit, 600 Grm. bayerische 1478 Kubikcentim., die gleiche Menge in Ullik's Versuchen 1780 Kubikcentim. Es hatte also abgegeben:

	die böhmische Gerste	bayerische Gerste	Gerste Ullik's
Kali	0,9765 Grm.	0,3950 Grm.	0,7796 Grm.
Natron	0,1055 „	0,0503 „	0,0755 „
Kalk	0,0496 „	0,0414 „	0,0327 „
Magnesia	0,0558 „	0,0458 „	0,0525 „
Phosphorsäure	0,2279 „	0,0621 „	0,2880 „
Kieselsäure	0,0682 „	0,0384 „	0,0338 „

Aus den Analysen der verwendeten Gerstensorten berechnet sich für 600 Grm. ein Gehalt von

	böhmische Gerste	bayerische Gerste	Gerste Ullik's
Kali	3,600 Grm.	2,700 Grm.	4,230 Grm.
Kalk	0,516 „	0,510 „	0,637 „
Magnesia	1,368 „	1,004 „	1,440 „
Phosphorsäure	4,308 „	4,218 „	6,180 „
Eisenoxyd	0,078 „	0,186 „	—

Folglich gingen in den wässerigen Auszug beim Weichen über:

	von der böhm. Gerste	von der bayer. Gerste	von der Gerste Ullik's
Kali	27,1 Proc.	14,6 Proc.	18,4 Proc.
Kalk	9,6 „	8,1 „	5,1 „
Magnesia	4,0 „	4,5 „	3,6 „
Phosphorsäure	5,2 „	1,5 „	4,7 „

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass sich die einzelnen Gerstensorten auch ein und demselben Wasser gegenüber, insbesondere betreffs der Abgabe von Kali und Phosphorsäure, sehr verschieden verhalten. Ein grösserer Verlust an Kali ist auch mit einem solchen an Phosphorsäure begleitet. Auffallend klein erscheint die Menge ausgetretener Phosphorsäure aus der bayerischen Gerstensorte; Verf. ist der Ansicht, dass der höhere Gehalt derselben an Eisen gegenüber dem der untersuchten böhmischen Gerste hier nicht ohne Einfluss ist.

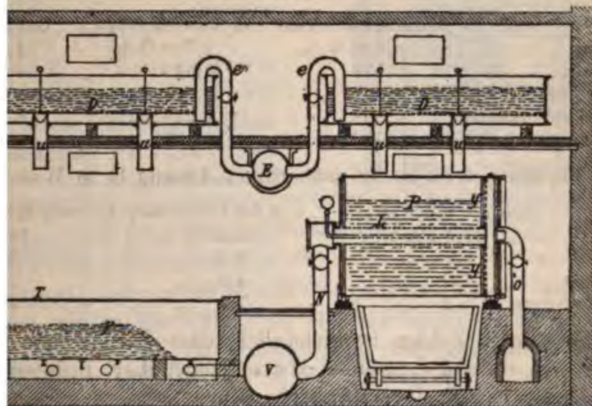
Beim Weichen der Gerste quellen die unteren Körner bekanntlich deshalb weniger, weil sie sich nicht so leicht ausdehnen können als die oberen. A. Prandtl[1]) erreicht nun dadurch den gleichen Grad der Quellreife für die gesammte Gerste, dass er auf den Boden der Weiche einen hölzernen Kasten setzt, den er nach Ablauf von etwa $^2/_3$ der Weichzeit zusammenfallen lässt. — Nach K. Lintner[2]) ist diese Vorrichtung empfehlenswerth.

Der rotirende Malzkeimapparat von L. M. v. Markhof in Wien (*D. R. P. Nr. 12,183) besteht aus einer Holztrommel, welche auf rotirenden Walzen ruht und von diesen in eine sehr langsame Umdrehung versetzt wird. Innen liegen zwei mit feinen Löchern versehene Rohre, welche die erforderliche Luft einführen und absaugen[3]).

1) Dingl. Journ. 241 p. *453.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1881 p. 337.
3) Vergl. Dingl. Journ. 241 p. *451.

alland in Paris (*D. R. P. Nr. 13,910) hat das pneu-Malzverfahren[1]) jetzt dahin verbessert, dass die ver- durch ein Filter gereinigt wird, welches in zwei mit Dampf-hene Abtheilungen getheilt ist, um mittels Dampf das l zu reinigen und das Einfrieren desselben zu verhüten. tritt in entsprechenden Apparaten erwärmte Luft in das mischt mit frischer, feuchter Luft aus dem Rohre C (Fig. 167) über das Keimgut, welches zur Abhaltung von kalter Luft ' bedeckt ist. Hat die Gerste 120 Stunden in den durch

Fig. 167.



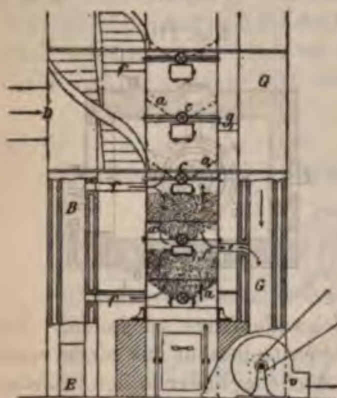
lem Gebläse E verbundenen Quellbottichen D gelegen, so durch Rohre u in die Keimabtheilung F fallen oder in den n Keimapparat P, in welchem die Gerste das Rohr L um tim. überragen muss. Die von dem Rohr o zugeführte ch die durchlöcherte Wand y in den Keimapparat und wird tsauger V durch Rohr L und N wieder abgesaugt.

imapparat von Quiri und Comp. in Schiltigheim bei D. R. P. Nr. 12,376) besteht aus einem viereckigen, unten chlossenen Thurm, welcher durch Scheidewände a (Fig. 168 lochtem Blech in 12 Fächer getheilt ist. Das oben durch eine e Oeffnung aufgegebene Keimgut durchläuft diese Fächer h unten. Dabei werden in der Mitte der Fächer befindliche h die an Stellrädern c angebrachten Schraubenspindeln ge-h den mit dem Kanal G verbundenen Luftsauger v wird s in den Kanal B eintretende Luft durch die Verbindungs-die Malzkammern gesaugt, wobei der Luftzug durch die

. Journ. 241 p. *452; 243 p. *243; Allgem. Zeitschrift f. Bier-34.

Zwischenkanäle *g* mittels Klappen geregelt werden kann. Ausserdem kann durch den Kanal *E* warme oder kalte Luft zugeführt werden. — Später (*D. R. P. Nr. 14,052) haben sie den Keimapparat mit einer Vorrichtung zum Umsteuern des Luftstromes versehen, bestehend aus zwei über einander liegenden Luftkammern, welche durch je zwei Schieber mit den Hauptluftkanälen in Verbindung stehen. Die durch ein Gebläse unten eingeführte Luft soll durch über Reisig u. dgl. rieselndes Wasser angefeuchtet und abgekühlt werden.

Fig. 168.



L. Aubry[1]) bespricht die mechanische Mälzerei von Gruber, namentlich dessen Trommelkeimapparat, sowie den Apparat von Galland und Saladin[2]). — Die mechanische Mälzerei von Golay, eine drehbare Trommel mit Luftkühlapparat, wird beschrieben[3]). — Die mechanische Mälzerei wird von F. D.[4]) verworfen, weil das Keimgut während der ganzen Dauer des Processes der Controle entzogen und die Luftzuführung in den meisten mechanischen Keimapparaten mangelhafter ist als auf der gewöhnlichen Haufentenne. Der grösste Fehler sämmtlicher mechanischer Keimapparate ist aber die Unreinlichkeit. Ist dagegen der Boden einer Malztenne durchlöchert und wird mittels Luftverdünnung unter demselben die gebildete Kohlensäure entfernt, so hat man die pneumatische Mälzerei mit Handarbeit in ihrer ganzen Einfachheit, so wie dieselbe nach Ansicht des Verfassers berufen ist, die Mälzerei der Zukunft zu werden.

E. Witschel in Breslau (*D. R. P. Nr. 13,009) construirte einen Schutzschirm für Malzdarren, um das Zurückdrücken der abgehenden Wasserdämpfe zu verhüten. — Nach J. Zieger in Radeberg (*D. R. P. Nr. 13,943) werden aus dem unter der Darre befindlichen Raume Rohre senkrecht aufsteigend durch den Darrofen, ohne mit dem Feuer in Berührung zu kommen, bis über die erste Horde im Darrraum geführt, wo sich jedes Rohr in zwei Arme theilt und kühle Luft unter die obere Horde leitet. Von dem Gewölbe des Darrraumes aus gehen vier durch Klappen verschliessbare Abzugsrohre am Schornstein so weit aufwärts, dass ihre Ränder mit dem des Schornsteines abschneiden. Der Abschluss des Schornsteines geschieht durch einen trichterförmigen

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1881 p. *442 und 513.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1881 p. 65 und 163.
3) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauer 1881 p. *578.
4) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauer 1881 p. 197.

Deckel, welcher mittels der über Rollen laufenden Ketten auf- und niederbewegt werden kann.

Die mechanische Darre von F. Schäfer zu Mühlhausen in Thüringen (Oesterr. P. Kl. 82 vom 28. Juli 1880 und *D. R. P. Nr. 14,547) hat, wie aus Fig. 169 und 170 zu sehen, den Schornstein t in der Wand des massiven Thurmes liegen, um die Verbrennungsgase

Fig. 169.

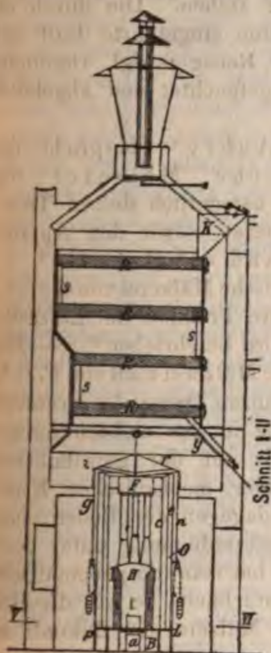
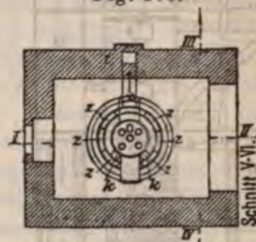


Fig. 170.



nach dem Schwadenfange zu leiten. Der gusseiserne Ofen O besteht aus einem unteren runden Aschencylinder a mit rundem Rost und zwei einander gegenüberstehenden Aschenhälsen, welche mit Jalousien und besonderen Aschenthüren verschliessbar sind. Auf dem überspringend angegossenen Rand des Aschencylinders steht in einem Falze ein Feuercylinder l, an den sich in der Länge des einen darunter liegenden Aschenhalses ein Feuerhals mit Feuerthür anschliesst. Dieser Cylinder ist in der Breite des Randes vom unteren Cylinder mit Chamottefütterung i versehen, welche oben verjüngt zuläuft. Auf dem Feuercylinder sitzt eine Haube H, ebenfalls von Gusseisen, welche mit einer Anzahl Rohrstutzen versehen ist, auf denen entsprechende, in eine Trommel F mündende Rohre stehen. Auf der gemeinschaftlichen Grundplatte B tragen 4 bis 8 Füsse eine ringförmige Platte L, auf welcher 3 Blechcylinder c, e und n gestützt sind, über denen ein halb so langer Cylinder g gestülpt ist. Der Raum zwischen beiden Cylindern c und e ist oben conisch abgedeckt und durch aufrecht stehende Zungen mit einem abwechselnden Abstand von Boden und Decke in drei einzelne Züge z getheilt. Von der Trommel führen zwei Kanäle k nach diesen Zügen, durch welche die Feuerungsgase vom Ofen durch die Rohre und Trommel gelangen und beiderseits auf- und abgeleitet werden, bis sie sich in dem hintern Zuge x vereinigen und durch das Rohr q nach dem Schornstein entweichen. Die äussere Fläche des Ofens, der Rohre und Trommel, sowie die Wände der beiden Cylinder c und e bilden die Heizfläche, die Cylinder n und g

dienen lediglich zur Unterstützung der Luftbewegung. Eine Verlängerung des Cylinderstückes *n* reicht bis auf die Grundplatte; diese Verlängerung ist mit langen, schmalen Oeffnungen versehen, ebenso sind im Cylinder *n* selbst gleich grosse Oeffnungen oberhalb der Ringplatte angebracht. Ueber die untere Hälfte des äusseren langen Cylinders *n* ist ein auf und ab verschiebbares Cylinderstück *p* mit eben solchen Oeffnungen gesteckt, so dass, wenn *p* hochgezogen wird, die Luft durch die Oeffnungen im Cylinder *n* ungehindert eintreten kann, durch Herablassen von *p* aber die Oeffnungen geschlossen werden. Ist nun *p* hochgezogen, so tritt die äussere Luft durch die unteren und oberen Oeffnungen des Cylinders *n* ein, um vom Ofen mit seinen Rohren und der Trommel *F* erwärmt oben auszutreten. Gleichzeitig tritt Luft durch die oberen Oeffnungen an *p* zwischen die beiden Cylinder *e* und *n*, um hier durch *e* erwärmt ebenfalls aufzusteigen. Ueber dem Cylinder *g* lässt sich das an den Kegeln *r* befestigte Ringstück *z* auf- und abschieben, wodurch die schmalen Oeffnungen oben an *g* geschlossen werden können, nach dem Aufziehen aber das Aufsteigen von erwärmter Luft zwischen *n* und *g* begünstigt werden soll. Die Horden werden von neben einander liegenden Rinnen von gelochtem Blech oder gewalztem Drahtgeflecht gebildet. In jeder Rinne liegt der Länge nach eine Welle mit spiralförmigem Wender, welcher das in den Rinnen liegende Malz unter fortwährendem Wenden weiter schiebt. Die Betriebswellen werden durch Riemen, von der oberen Welle, welche durch die Haupttransmission und eine Riemenscheibe in Bewegung gesetzt werden, getrieben und zwar so, dass durch lose und feste Scheiben die unteren Wellen, eine nach der anderen, durch die obere in Bewegung gesetzt werden können. Durch Umdrehung der Wellen gelangt das Malz vom Kasten *K* aus, der oberen Rinnenetage *R* entlang, durch die Schlote *s* in die zweite Abtheilung *R* und, da die Schaufeln dieser Wender den oberen entgegengesetzt spiralförmig stehen, in die folgende, bis es zuletzt durch die Ausläufer *y* auf den Malzboden fällt.

Nach J. Ulrich in Pfungstadt (*D. R. P. Nr. 14,904) leidet Malz, wenn demselben auf den oberen Horden von den unteren noch Feuchtigkeit zugeführt wird. Er legt daher die Horden nicht über einander, sondern neben einander. Bei seiner Darre für ununterbrochenen Betrieb mit 2 Horden liegt die Feuerung *a* (Fig. 171 und 172) unter der ersten Horde *A*. In dem Luftvorwärmeraum sind Züge *b* mit verstellbaren Schiebern angebracht, um Luft nach dem gusseisernen Theile des Ofens zu führen, welche dann erwärmt oben austritt. Um den Ofen selbst gehen Züge *d*, mit denen der Kanal *e* verbunden ist, welcher Luft von aussen zuführt, die dann erwärmt oben im Kreise vertheilt austritt. Ausserdem kann noch durch die Züge *c* nach Bedürfniss frische Luft zugeführt werden. Um die so erwärmte Luft gleichmässig vertheilt durch die sogenannte Sau unter die Horde gelangen zu lassen, ist der Vorwärmeraum *R* mit durchlöcherten Blechplatten abgedeckt und kommt bei richtiger Stellung der Züge die Temperatur auf Horde *A* nicht über 44°. Die zweite Horde *B*

t unter der Sau einen Raum, in welchen die kalten Züge münden und r ebenfalls mit durchlöcherten Blechplatten abgedeckt ist. Die Luft tt durch die Löcher dieser Blechplatten gleichzeitig vertheilt unter die echkanäle *n* der abziehenden Verbrennungsgase, woran sie sich er- ärmt und dann zur Horde gelangt. Die Blechschornsteine, in welche

Fig. 171.

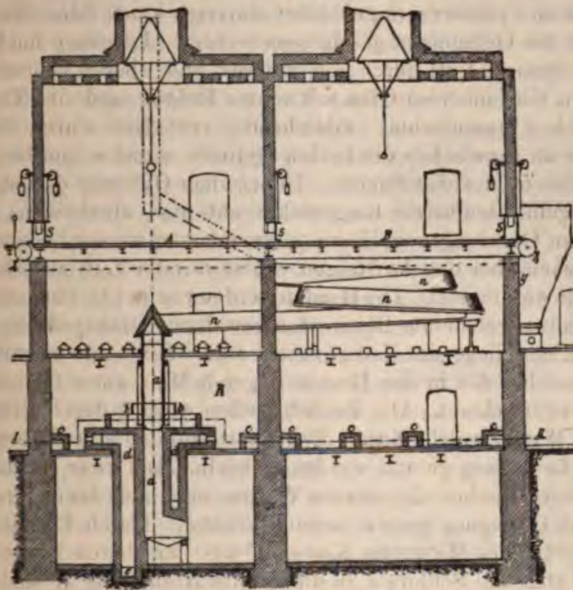
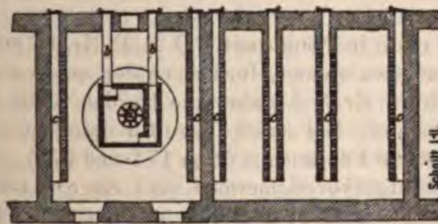


Fig 172.



e Kanäle *n* münden, sollen die Luftbewegung steigern. Um aber auch ese regeln zu können, ist in dem Abzugskamin ein aus Eisenblech her- stellter Kegel an Rollen mit Gegengewichten aufgehängt, wodurch die egelung von der Darre aus leicht zu bewerkstelligen ist. Das Darren schieht nun wie gewöhnlich, indem auf der ersten Horde *A* Grünmalz fgeladen, dann allmählich angefeuert und die Temperatur bis auf 44^0 steigert wird, welcher Process am vortheilhaftesten in 18 Stunden zu

bewerkstelligen ist. In dieser Zeit ist das Malz durch die Wärme und starke Lüftung so vorgetrocknet, dass es nach der zweiten Horde verbracht werden kann, um hier nach und nach bis 125° je nach Bedürfniss erwärmt und abgedarrt zu werden, was ebenfalls innerhalb 18 Stunden am vortheilhaftesten geschieht. Die Lüftung kann auf der zweiten Horde ohne Nachtheil eingeschränkt werden und kommt die strahlende Wärme der Blechkanäle der abziehenden Gase hier der Bereitung von dunklem Malz, falls solches gewünscht wird, sehr zu statten. Bei ununterbrochenem Betrieb bestehen die Horden aus einem unendlichen Band von Drahtnetz in ganzer Breite der Horde, welches über zwei Trommeln *X* gespannt ist. Damit bei der durch Hand- oder Maschinenbetrieb bewirkten Umdrehung der Trommeln das Band sicher fortbewegt wird, sind auf der inneren Seite desselben Ketten angebracht, welche über Kettenräder führen. Ist in der vorerwähnten Weise der Darrprocess auf den einzelnen Horden beendet, so werden die Schieber *S* gezogen und wird die Trommel so lange in Bewegung gesetzt, bis die Ladung der ersten Horde in dem Raume der zweiten Horde angelangt ist. Zu gleicher Zeit wird dann das fertige Malz der zweiten Horde bei *y* in den daselbst befindlichen Trichter einer Transportschnecke fallen, welche dasselbe dann den Malzkeimungsapparaten zuführt. Die Schieber werden alsdann wieder geschlossen und Horde *A* frisch beladen, was auch selbstthätig eingerichtet werden kann, wenn auf der Aussenseite der Horde ein Trichter in der ganzen Länge angebracht wird, in welchem sich das frische Malz befindet. Ehe die Horde fortbewegt wird, hebt man den äusseren Schieber so hoch, als die Horde beladen werden soll, und wird sich dann das frische Malz wieder gleichmässig auf Horde *A* befinden, sobald das Drahtband fortbewegt wird.

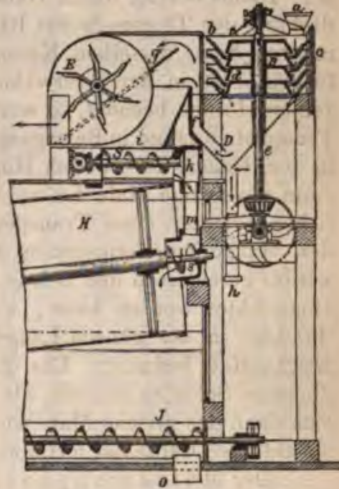
Der Malzdarrapparat von Kaltenecker in München (vgl. Jahresb. 1880 S. 645) besteht aus einem in Zellen getheilten Cylinder aus Drahtgeflecht, welcher eine gleichmässige Durchströmung der ihn umgebenden Wärme gestattet. Indem der Cylinder um seine Längenachse gedreht wird, entleert er bei einer jedesmaligen Umdrehung durch Abrieseln der Grünmalzkörner den Inhalt der oberen Zellen in die unteren; hierdurch wird ein vollständiges Wenden erzielt, die Trocknung begünstigt und eine Ueberhitzung einzelner Partien des Malzes vermieden. Ende Mai wurde mit einem in kleinem Maassstab ausgeführten Cylinder ein Darrversuch ausgeführt und zwar in der Weise, dass das in einer Brauerei gemälzte Tennenmalz gleichzeitig zum Theil auf einer grossen Doppeldarre mit stehenden Heizcylindern, theils auf der kleineren Versuchsdarre abgedarrt wurde. Das auf der Kaltenecker'schen Darre gewonnene Malz war nach L. Aubry [1]) röstiger als das andere, übrigens hatten beide fast gleiche Auflösung, nur war im Malz von der gewöhnlichen Darre etwas mehr Milchsäure vorhanden, was von dem länger andauernden Schwelkprocess herrühren dürfte.

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1881 p. 515.

	Kaltenecker-Darre	Zweihorden-Darre
Wassergehalt des Malzes zur Zeit der Untersuchung war	9,14	9,58 Proc.
Acidität des Malzes in Procenten Milchsäure war	0,157	0,207
Extractausbeute der Malztrockensubstanz betrug	78,4	78,3 Proc. B.
mit Maltose	49,7	49,9
Maltosegehalt des Extractes in Procenten war .	63,4	63,8
Verhältniss d. Maltose zu Nichtmaltose im Extract =	1 : 0,577	1 : 0,567

Bei der Malzputzmaschine von Gebrüder Weismüller in Frankfurt a. M. (*D. R. P. Nr. 12,962) gelangt das Malz durch den Trichter *a* (Fig. 173) in die Abreibevorrichtung, deren Mantel durch conische, innen mit Rippen versehene, aussen mit durchlochtem Blechmantel *c* umgebene Ringe *b* gebildet wird, während die Trommel *B* aus conischen, gerippten, auf der Achse *e* befestigten Ringen *d* besteht. Das von hier nach *D* gelangte Malz wird mittels des Ventilators *E* durch den Kanal *f* in den Raum *i* gesaugt, während Steine und dgl. durch das Rohr *h* fallen. Die Geschwindigkeit des Luftstromes wird durch Klappe *G* regulirt. Durch die Schnecke *S* wird das Malz gegen die selbstschliessende Klappe *k* gedrückt, fällt durch *m* und wird durch die Schnecke *s* in den Cylinder *H* gebracht, wo es von den Keimen, die mittels Schnecke *J* durch *o* abgeführt werden, gereinigt und dem Ausgang zugeführt wird.

Fig. 173.



Um Malz leichter versenden und aufbewahren zu können, soll man es nach R. Brendergast in Sydney (D. R. P. Nr. 11,422) quetschen, mit etwas Zucker oder Gummi versetzen und dann mittels hydraulischer Pressen in eine beliebige Form bringen.

Die chemische Statik der Malzbereitung untersuchte F. Farsky [1]). Die verwendete Gerste wog für den Hektoliter 67,25 Kilogramm, 100 Körner = 4,3273 Grm. Es keimten 96 Proc. Resultate: 2064,5 Kilogrm. Gerste ergaben 67,0 Abschwemmlinge (lufttrocken), 5212,8 Kilogrm. Weichwasser, 3305,2 Kilogrm. Grünmalz, 1763,82 Kilogrm. Darrmalz. 10 Kilogrm. Grünmalz ergaben 6,270 Kilogrm. Schwelchmalz (gelüftet), aus 6 Kilogrm. Schwelchmalz ergab sich 5,545 Kilogrm. Darrmalz und 0,210 Kilogrm. Malzblüthe. Der Kreislauf des Stoffes bei der Malzbereitung erfolgt aus folgender Tabelle (S. 778). Darnach gewinnt man durch das Malzen der Gerste an Produkt und Abfällen:

1) Bericht der agrikulturchem. Versuchsstat. Tabor 1880; Zeitschrift für d. ges. Brauwesen 1881 p. 434.

Bestandtheile	aus 100 Theilen Gerste			3,251 (3,12) Schwemmgerste			252,5 (242,4) Weichwasser			147,5 (141,6) Grünmalz			3,25 (3,3) Malzkeime			85,5 (82,1) abgelegenes Malz		
	procentisch	absolut	rectificirt	procentisch	absolut	rectificirt	procentisch	absolut	rectificirt	procentisch	absolut	rectificirt	procentisch	absolut	rectificirt	procentisch	absolut	rectificirt
Wasser	10,4230	—	—	11,2017	—	—	99,5982	—	—	43,2497	—	—	9,2437	—	—	6,0602	—	—
Stickstoffhalt. Stoffe	9,9945	9,9945	9,5647	11,7925	0,3833	0,3680	0,2070	0,5227	0,5018	6,0545	8,9304	8,5368	23,1520	0,7524	0,7640	9,5650	8,1780	7,7844
Stickstofffr. Auszug	67,6174	67,6174	64,9127	60,2687	1,9588	1,8805	0,0746	0,1886	0,1811	43,0363	63,4785	60,8596	44,0728	1,4324	1,4544	72,5685	62,8461	59,4272
Fett	2,0724	2,0724	1,9895	2,5863	0,0841	0,0807	0,0008	0,0020	0,0019	1,1141	1,6433	1,5639	1,8792	0,0611	0,0620	1,8505	1,5822	1,5028
Faserstoff	7,4223	7,4223	7,1254	10,7890	0,3506	0,3366	—	—	—	4,8109	7,0962	6,8133	16,2537	0,5282	0,5364	7,6819	6,5680	6,2851
Asche	2,3724	2,3724	2,2775	3,2148	0,1045	0,1004	0,0596	0,1505	0,1445	1,4348	2,1163	2,0315	5,2943	0,1721	0,1747	2,2739	1,9442	1,8594
Summe	99,9020	89,4790	85,8698	99,8530	2,8813	1,7662	99,9402	0,8638	0,8293	99,7003	83,2647	79,8051	99,8957	2,9462	2,9915	100,0000	80,3185	76,8589
Kaliumoxyd	18,3392	0,4351	0,4177	20,7260	0,0217	0,0208	15,0475	0,0227	0,0218	18,1955	0,3852	0,3696	30,5980	0,0527	0,0535	17,1012	0,3325	0,3169
Natriumoxyd	2,2689	0,0539	0,0517	1,9111	0,0020	0,0019	12,6577	0,0191	0,0183	1,4582	0,0310	0,0297	1,0200	0,0018	0,0018	1,5001	0,0292	0,0279
Calciumoxyd	1,5300	0,0363	0,0348	2,4315	0,0025	0,0024	1,3181	0,0120	0,0019	1,4371	0,0305	0,0292	1,1112	0,0019	0,0019	1,4885	0,0286	0,0273
Magnesiumoxyd	7,1483	0,1696	0,1628	5,2762	0,0055	0,0053	5,2090	0,0078	0,0075	6,7565	0,1432	0,1369	1,2656	0,0022	0,0022	7,2464	0,1409	0,1347
Eisenoxyd	1,0771	0,0256	0,0246	1,2071	0,0013	0,0012	0,3300	0,0005	0,0005	1,1963	0,0254	0,0245	1,6422	0,0011	0,0011	1,2479	0,0243	0,0231
Phosphorsäure	34,4062	0,8163	0,7836	29,9435	0,0313	0,0300	54,9058	0,0826	0,0793	32,3288	0,6842	0,6561	24,1566	0,0414	0,0422	33,0555	0,6427	0,6147
Schwefelsäure	2,5779	0,0612	0,0588	1,0653	0,0011	0,0010	6,7164	0,0101	0,0097	2,2066	0,0467	0,0447	7,7358	0,0133	0,0135	1,7183	0,0334	0,0314
Kieselsäure	31,3200	0,7430	0,7133	36,3290	0,0380	0,0365	1,0079	0,0015	0,0014	34,9558	0,7399	0,7118	29,6666	0,0511	0,0518	35,4273	0,6888	0,6607
Chlor	1,3192	0,0313	0,0300	1,1154	0,0012	0,0011	2,7878	0,0042	0,0040	1,4271	0,0302	0,0291	3,7884	0,0065	0,0066	1,2186	0,0237	0,0225
Summe	99,9868	2,3723	2,2763	99,9551	0,1046	0,1002	99,9802	0,1505	0,1414	99,9619	2,1163	2,0316	99,9844	0,1720	0,1746	99,9838	1,9441	1,8495

Fernere Bestimmungen ergaben:

Lösliche Eiweissstoffe in der Gerste	1,0750	Proc.
" " im Malz nach 10,5 Tagen	2,0110	"
" " " fertigen Malz	2,2045	"
" " " Schwelchmalz	2,3330	"
" " " Trockenmalz	2,1932	"
" " in der Gerste	1,1075	"
" " im Malz, im weissen Lichte erzeugt	2,1117	"
" " " " " violetten " "	2,3005	"
" " " " " gelben " "	2,2218	"
" " in der Gerste	0,9280	"
" " im verbrühten Malz 38°	1,4275	"
" " " frischen Malz 18,7°	2,1060	"

Dextrin in der Gerste	5,6902 Proc.
" im Grünmalz	5,8280 bez. 6,3711, wenn gelüftet
Trockenmalz	5,9374 bez. 6,7723, wenn gelüftet als Grünmalz
Maltose in der Gerste	0,0000
" " " gereiften Gerste	0,0546
" im Grünmalz	0,5643 bez. 0,7156, wenn gelüftet
" " Trockenmalz	0,5572 bez. 0,7218, wenn gelüftet als Grünmalz.

Die Statik beim Bierbauen. Im Versuchs-Bräuhause des Instituts gaben 20 Kilogrm. Malz und 150 Liter Wasser 27,7 Kilogrm. Treber, 4,5 Kilogrm. Obergallen und 136 Kilogrm. Würze von 7,8 S. 134 Kilogrm. Würze von 0,394 Kilogrm. Saazer Hopfen gaben 1,527 Kilogrm. gebrühten Hopfen und 88,916 Kilogrm. gehopfte Würze. 87 Kilogrm. dieser Würze und 0,257 Kilogrm. Hefe gaben 1,398 Kilogramm Bierhefe und 81,276 Kilogrm Jungbier. 75 Liter = 76,215 Kilogrm. Jungbier = 0,380 Kilogrm. Fassschlamm (Biergeläger) und 75,510 Kilogrm. reifes Bier. Beim Bierbrauen erhält man Produkte und Abfälle: aus 100 Malz, 2 Hopfen, 1,332 Hefe, 138,5 Treber, 22,5 Obergalle, 680,0 Würze, 7,55 eingekochten Hopfen, 3,0 Bittergallen, 451,2 gehopfte Würze, 421,5 Jungbier, 2,1 Biergeläger, 417,6 reifes (abgelagertes) Bier.

K. Michel[1]) untersuchte den Einfluss des Darrens des Malzes auf den Biercharakter. Darnach hat man in erster Linie sein Augenmerk auf die Zusammensetzung des Grünmalzes zu lenken; je mehr Protenoïde, desto hartnäckiger hält dasselbe das Wasser zurück, desto langsamer und sorgfältiger muss der Darrprocess durchgeführt werden. Zwei Bedingungen sind beim Darren des Malzes gegeben; man trocknet entweder mit viel Luft und wenig Wärme, oder sucht neben der Entfernung des Wassers noch eine wesentliche Umwandlung der Malzsubstanz herbeizuführen. Letzteres ist nur durch wenig Luft und viel Wärme zu erreichen. Trocknet man das Malz, indem man durch dasselbe viel Luft und wenig Wärme streichen lässt, so erhält man ein Malz, welches sich zur Herstellung blasser, weiniger,

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1881 p. 586.

nicht vollmundiger Biere eignet (böhmische Biere) mit der Klausel jedoch, dass das Grünmalz rasch gewachsen hat. Bier von etwas grösserer Vollmundigkeit erhält man, wenn der Wachsprocess langsamer durchgeführt und das Darren mit wenig Luft bei höherer Temperatur vollzogen wird. Ein Malz unter ersteren Bedingungen dargestellt, wirkt aber nicht günstig auf die Hefenbildung ein, so dass Zeugwechsel bei solchem Malze und besonders, wenn die Keimung rasch durchgeführt wurde, an der Tagesordnung steht. Um dem Biere aber einen grösseren Grad von Vollmundigkeit zu geben, muss zunächst die Construktion der Darre berücksichtigt werden. Zweckmässig unterscheiden wir sogenannte englische Darren und Luftheizungsdarren. Englische Darren besitzen ein liegendes Röhrensystem und erhalten ihre Luftzufuhr durch Luftkanäle, welche unter der Sau einmünden. Die Luftheizungsdarren besitzen ein stehendes Röhrensystem und die Luftzufuhr erfolgt am tiefsten Punkt des Darrapparates durch die Heizluftkammer. Nicht selten findet man beide Systeme zweckmässig mit einander vereinigt. Der Zweck, welcher durch diese Anordnung erstrebt werden soll, ist nach Gutdünken erwärmte Luft und strahlende Wärme benützen zu können. Je nachdem man ein Grünmalz zu darren hat, das mehr oder minder gut aufgelöst, mehr oder weniger Protenoïde enthält, muss man längere Zeit erwärmte Luft durch das Malz treiben, um dasselbe ohne Kleisterbildung und ohne Coagulirung der Albuminate bis auf einen gewissen Procentsatz Wasser frei zu bringen. Dieses Ziel erreicht man aber, wenn die Temperatur nicht über 38° gesteigert wird. Ist nun das Malz lufttrocken, so schliesst man die Kaltluftzüge ab und lässt Wärme mit wenig Luft (strahlende Wärme) auf das Malz einwirken. Durch diese Anordnung werden die letzten Theile Wasser, welche ohnehin schwierig und erst bei anhaltend höherer Temperatur zu entfernen sind, eine wesentliche Umänderung der Malzsubstanz hervorrufen, Spaltung der Albuminate und Bildung von Peptonen veranlasst.

Zur Bereitung von Malz für dunkle, extractreiche, vollmundige Biere (Münchener) wird das Grünmalz sehr dick (20 Centim.) aufgetragen und anfangs mit ziemlich starkem Luftstrom bei 31° lufttrocken gemacht; nun werden die Luftzüge geschlossen, um Wärme mit wenig Luft durch das Malz streichen zu lassen, die Temperatur wird innerhalb 2 Stunden auf 75° gesteigert, damit sich der eingangs erwähnte Umwandelungsprocess vollziehen kann. Die dadurch auftretende Bräunung des Mehlkörpers ist bisher leider noch wenig studirt. Es ist anzunehmen, dass die Umwandelungsprodukte, die Albuminate, die Peptone und Parapeptone Antheil an dieser Bräunung nehmen, vielleicht auch die Extractivstoffe der Hülse. Hauptsache ist es, dass der Darrprocess recht langsam vollzogen wird, denn je längere Zeit man Wärme ohne Luft durch das Malz streichen lässt, desto mehr eignet sich das Malz zur Herstellung von Bieren von bayerischem Charakter. Am Schlusse des Darrens wird die Temperatur auf 88° gesteigert, die Züge bleiben geschlossen und die genannte Temperatur muss mindestens 2 bis 3 Stunden so hoch gehalten

werden, welcher Vorgang mit dem Ausdrucke Ausdarr bezeichnet wird. Bei dieser Temperatur tritt ein eigenthümliches Malzaroma auf, welches um so intensiver sich wahrnehmbar macht, je mehr die Züge abgeschlossen werden, also je mehr strahlende Wärme zum Abdarren verwendet wurde. Der Stoff, welcher diesen Geruch des Malzes verursacht, ist noch nicht isolirt und hat sich nur ergeben, dass sich daran das Fett nicht betheiligt. Gerste bei 100° anhaltend getrocknet entwickelt ein kräftiges Malzaroma, während das abgeschiedene Fett dagegen nur den ausgesprochenen Oelgeruch besass. Der hier beschriebene Process, welcher sich hauptsächlich erst auf der unteren Darre vollziehen soll, beansprucht mindestens 8 Stunden Zeit. Will man den Process beschleunigen, so kann dieses nur erfolgen unter Anwendung von viel durchströmender Luft. Der Process des Röstens des Malzes kann sich dann nicht vollziehen, das Malz ist nur gedarrt und ein solches Malz eignet sich nicht zu bayerischen Bieren.

Zur Malzbereitung für vollmundige, helle (Wiener) Biere weichen die Darren wenig von der der Münchner ab. Unter dem Namen Schlauchdarren finden wir beide Systeme erwärmte Luft und strahlende Wärme zweckdienlich vereinigt. Um den Charakter der Wiener Biere zu erreichen, muss man eine langsame kräftige Wurzelbildung anstreben und stark entwickelten Blattkeim.

Man trägt in den Wiener Mälzereien auf der Darre eben so stark auf als in Bayern, und zwar auch direkt vom Malzkeller aus. Man sucht zuerst das Grünmalz bei starkem Luftstrom bei einer Temperatur von 38° (eine Uebersteigung dieser Temperatur ist nicht angezeigt) zu trocknen. Ist das Malz lufttrocken, so wird nach theilweisem Abschluss der Luftzüge die Temperatur allmählich gesteigert, und mit Eintritt von 75° werden die Züge vollständig abgeschlossen. Die Temperatur steigt nun auf 80 bis 85°. Die Temperatur wird 2 bis 3 Stunden eingehalten und damit ist der Darrprocess beendet.

Malzbereitung für hochblasse böhmische Biere. In den böhmischen Brauereien finden wir mit ganz wenigen Ausnahmen Luftheizungsdarren mit stehendem Röhrensystem. Um Malz für böhmische Biere zu erreichen, ist Gerste mit dünner Hülse und geringem Proteïngehalte erforderlich; das Weitere ist dann ohne Schwierigkeiten erreichbar. Es findet eine rasche Bildung langer Wurzelkeime statt; das Grünmalz soll auf der Schwelke, wenn möglich lufttrocken gemacht werden, die Horden werden ziemlich dünn (12 bis 15 Centim.) belegt und das Malz zuerst bei starkem Luftstrom bei 30 bis 38° getrocknet und mit 48 bis 50° abgedarrt. Man vermeidet dadurch jeden Einfluss, welcher den Mehlkörper zu bräunen im Stande wäre, weshalb man recht langsam und mit viel Luft darrt, so dass das Malz auf der unteren Horde mindestens 12 Stunden verbleibt. —

Hopfen. L. Aubry[1]) bespricht den Bau des Hopfens und die

1) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1881 p. 216.

[illegible] in der Bierbrauerei, — F. Dou- [illegible] in Russland, — C. O. Cech[2]) den [illegible] die Principien der quantitativen Werth- [illegible]

[illegible] Saazer Stadthopfen:

	1880	1881
[illegible] Extract	25,62	28,2
[illegible] flüchtig ätherische Oele	13,70	14,4
[illegible]	5,40	7,35
[illegible]	6,50	4,37
[illegible]	0,12	0,0

[illegible] in Oberneuhausen (D. R. P. Nr. 15,431) construirte [illegible] —

[illegible] Läuterbottich von E. Welz in Breslau und A. [illegible] in Schweidnitz (*D. R. P. Nr. 15,439) ist jetzt dahin abgeändert, dass der trichterförmige Doppelboden zur Erzielung einer grösseren Filterfläche entweder nur nach aufwärts, oder nach Fig. 174 theilweise aufwärts und abwärts gerichtet ist[5]). — Lintner[6]) hat mit diesem Läuterbottich in Breslau erhaltene Treber untersucht. Um den Gehalt derselben an nicht extrahirter Würze so wie an nicht verzuckertem Stärkemehl zu ermitteln, wurden die Treber zunächst mit heissem Wasser ausgezogen und dann mit einem Malzauszuge von bekanntem Gehalt nochmals vermaischt. Das Resultat auf Trockensubstanz berechnet und mit ebenso behandelten Trebern aus einer Brauerei der Umgebung Münchens und aus der Staatsbrauerei in Weihenstephan verglichen ist folgendes:


Fig. 174.

	München	Weihenstephan	Breslau
[illegible] heissem Wasser extrahirbar	17,82	10,81	2,28
[illegible] Malzinfusum noch weiter extrahirbar	9,13	8,44	1,20

[illegible]row[7]) empfiehlt das Verfahren.

Zum Oeffnen und Reinhalten des Senkbodens von Maischapparaten empfehlen A. Guérin und A. Lapotre in Chimay, Belgien (*D. R. P. Nr. 11,408) die Anwendung einer viereckigen, unmittelbar über dem Senkboden mit dem Rührwerke zusammen in Umdrehung versetzten Welle, welche auf ihren Seitenflächen mit Kautschukstreifen versehen ist, deren freie Enden bei der Drehung das Malz ausdrücken und fortschieben. — Nach dem Maischabläute-

1) Archiv f. russische Bierbr. 1881 p. 57.
2) Archiv f. russische Bierbr. 1881 p. 61.
3) Zeitschrift für analyt. Chemie 1881 p. 180.
4) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1881 p. 471.
5) Vergl. Dingl. Journ. 235 p. *360.
6) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauer 1881 p. 154.
7) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauer 1881 p. 12.

rungsverfahren von J. A. Topf in Erfurt (*D. R. P. Nr. 10,551) wird das Malz mittels geriffelter Walzen möglichst fein gemahlen, ferner ein Theil des Nachgusswassers unterhalb des Senkbodens eingeführt. — J. P. Lipps (*D. R. P. Nr. 11,406) construirte einen Vormaisch-apparat[1]).

Versuche von A. Schwarz[2]) mit dem Maischprocess von A. Feroe fielen wenig günstig aus. Derselbe macht ferner auf die Verluste aufmerksam, welche dadurch entstehen, dass die Trebern beim Abläutern grosse Mengen von Würze zurückhalten. — J. Barton[3]) construirte einen kleinen Apparat für den Hausgebrauch zur Herstellung von Bier.

Den Einfluss der Milchsäure beim Maischprocess suchte die wissenschaftliche Station für Brauerei[4]) in München festzustellen. Im Gerstenkorn bilden sich während des Weich- und Mälzungsprocesses organische Säuren, und je nach der Behandlungsweise des Malzes auf der Tenne, sowie unter dem Einfluss der steigenden Temperatur auf Tenne und Darre — insbesondere im Anfang der Darrung — nimmt die Acidität im Malzkorn zu, indem sie verschiedene Grade erreicht. Ein Theil der gebildeten Säuren geht später mit den Malzkeimen ab, in welchen Lermer Aepfelsäure, Ameisensäure, Asparaginsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Essigsäure, Fettsäure, eisengrünende Gerbsäure, Milchsäure, Propionsäure fand[5]); ein Theil bleibt im Malze zurück. Unter den Säuren dürfte die Milchsäure vorherrschen. Beim Uebergiessen von Malzschrot mit Wasser lösen sich die vorhandenen Säuren auf, aber der Säuregehalt nimmt zu in dem Maasse, als das Maischgut länger steht. Unter Umständen nun, welche zum Theil noch nicht genügend aufgeklärt sind, ganz besonders aber dann, wenn die würzenassen Treber mit viel Luft in Berührung stehen und bei den Temperaturen bis 40° tritt durch Bildung von Milchsäure aus den Kohlehydraten eine auffallend rasche Zunahme der Acidität in der Würze auf. Durch Verzögerung des Maischprocesses liegt häufig die Gefahr der vermehrten, vom Brauer gefürchteten Säurebildung in der Maische nahe, welche doch keineswegs ohne Einfluss auf die fortgesetzte Lösung der im Malzschrot noch vorhandenen Bestandtheile sein kann. Weil man annimmt, dass die Milchsäure in diesem Fall vorherrscht, wurden im Stationslaboratorium Untersuchungen eingeleitet, welche die Veränderungen des Würzeextracts von ein und demselben Malze bei verschiedenem Gehalt der Maische an Milchsäure zeigen sollten. Das Verfahren war folgendes: 50 Grm. lufttrockenes Malzschrot, dessen Trockengehalt in einer besonderen Probe bestimmt war, wurden mit 200 Kubikcentim. Wasser kalt eingmaischt, dann allmählich im Wasserbad auf 75° ge-

1) Vergl. Dingl. Journ. 241 p. *454.
2) Der praktische Bierbrauer 1881 p. 447 und 450.
3) Le génie civ. 1881 p. *162.
4) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1881 p. 638.
5) Lintner, Lehrbuch der Bierbrauerei p. 159.

bracht und 1 Stunde bei dieser Temperatur erhalten. Nach dem Erkalten wurde zum Zwecke der Bestimmung des Gesammtextractes nach der Zweifiltratsmethode die Maische auf 400 Kubikcentim. verdünnt und das erste Filtrat zur Analyse verwendet. Weitere Proben von je 50 Grm. Schrot desselben Malzes wurden in derselben Weise und mit derselben Wassermenge theils gleichzeitig oder unmittelbar nach einander gemaischt und weiter behandelt; nur erhielt das Maischwasser einen Zusatz reiner Milchsäure. Die Untersuchungsresultate von drei mit verschiedenen Malzen in vorbeschriebener Weise ausgeführten Versuchsreihen sind nachfolgend tabellarisch zusammengestellt.

	Grm. Milchsäure für 50 Grm. Malz (lufttr.)	Aus 100 Th. Malztrockensubstanz in der Würze					In 100 Th. Extract			
		Extract	Maltose	Stickstoff	Proteïnstoffe (N × 6,25)	Asche	Maltose	Stickstoff	Proteïnstoffe (N × 6,25)	Asche
1. Malz aus böhm. Gerste,	0	75,49	49,13	0,382	2,39	1,11	65,08	0,506	3,16	1,47
4 Monate gelagert, mit	0,058	75,95	51,42	0,406	2,54	1,18	67,85	0,536	3,35	1,55
92,08 Proc. Trocken-	0,180	76,32	51,01	0,450	2,81	1,34	66,85	0,590	3,69	1,75
substanz (lichtgedarrt)	0,296	76,32	46,58	0,498	3,11	1,44	61,05	0,653	4,08	1,88
2. Malz aus oberbayerischer	0	70,76	38,90	0,578	3,61	1,12	55,02	0,817	5,11	1,59
Gerste, frisch	0,032	70,89	38,42	0,594	3,71	1,19	54,20	0,837	5,23	1,68
von der Darre, mit	0,066	71,21	36,46	0,595	3,72	1,25	51,20	0,837	5,23	1,75
95,55 Proc. Trocken-	0,240	71,29	32,96	0,618	3,86	1,39	46,24	0,867	5,42	1,96
substanz (dunkel ge-	0,400	69,79	26,15	0,605	3,78	1,46	37,48	0,867	5,42	2,09
darrt)	0,600	67,49	21,15	0,598	3,74	1,40	31,35	0,888	5,55	2,07
3. Malz aus Elsässer	0	81,10	61,68	0,782	4,89	1,22	76,05	0,965	6,03	1,50
Gerste, Lagerzeit un-	0,032	81,10	61,96	0,761	4,76	1,23	76,40	0,939	5,87	1,52
bekannt, mit 89,00 Proc.	0,066	81,31	61,96	0,844	5,28	1,30	76,22	1,038	6,49	1,60
Trockensubstanz (licht	0,240	83,36	61,80	0,878	5,49	1,50	74,13	1,053	6,58	1,80
gedarrt)	0,400	77,05	40,61	0,781	4,88	1,51	52,84	1,014	6,34	1,96
	0,600	73,38	26,03	0,737	4,61	1,46	35,48	1,005	6,28	1,99

Als Resultat der Bemaischungen mit Milchsäure hat sich hauptsächlich eine ganz bedeutende Verminderung der diastatischen oder zuckerbildenden Kraft bei grösseren Mengen Milchsäure herausgestellt, während unter Umständen geringere Zusätze derselben, also eine wenig erhöhte Acidität eher die Zuckerbildung zu begünstigen scheint, wie Versuch 1 und 3 zeigen. Sicherlich kommt es auf die Beschaffenheit des Malzes und auf die Menge der schon in demselben vorhandenen Säure an. Letztere müsste zu der künstlich zugesetzten natürlich addirt werden, was desshalb unterlassen wurde, weil es sich im gegebenen Fall nur um Feststellung der Wirkung ganz aussergewöhnlich bedeutender Säuremengen gehandelt hat (vgl. S. 739). Ein Hauptnachtheil ver-

mehrten Säuregehaltes der Maische dürfte in der dadurch bedingten Herabsetzung der vergährbaren Substanz liegen.

Luftklärung. Nach dem Vorschlage von J. H. Reinhard in Würzburg (*D. R. P. Nr. 11,637) wird die Luft in Sudhäusern u. dgl. dadurch dunstfrei erhalten, dass man auf 30° erwärmte Luft eintreibt.

Der Kühlapparat von J. Erckmann in Alzey (*D. R. P. Nr. 11,839) besteht aus einem flachen, mit Wasser gefüllten Kasten, auf dessen Boden ein von der Würze durchflossenes Schlangenrohr liegt. — W. Stavenhagen in Halle (*D. R. P. Nr. 11,848) bildet durch Zusammenlöthen zweier Wellenbleche einen dem Lawrence'schen ähnlichen Flächenkühler. — Der Kühler von C. Sticker in Duisdorf bei Bonn (*D. R. P. Nr. 13,291) besteht aus einem inneren und einem äusseren Cylinder, welche durch zwei in kleinem Abstand von einander angeordnete, schraubenförmig gewundene Bleche mit einander verbunden sind.

Der vereinigte Filtrir- und Kühlapparat von J. Knebel in Worms (*D. R. P. Nr. 14,394) besteht aus dem Eisbehälter A (Fig. 175) und dem Wellblechcylinder N, welcher mit ersterem den Kühlraum bildet, in den das bei F zulaufende Kühlwasser unten ein- und oben bei e austritt. Das Bier fliesst durch das Rohr H unter die Filtertücher D, steigt durch dieselben von unten nach oben, tritt in die Vertheilungsrinne o, rieselt an N herab bis zu dem in der Mitte des Cylinders angebrachten, schräg abstehenden Filter d, wird wieder auf dieselbe Weise vertheilt und rieselt über den unteren Theil von N nach dem Sammelbehälter B. — Der in ähnlicher Weise aus einem äusseren wellenförmigen und inneren glatten Cylinder gebildete Kühlapparat von R. Nagel in Chemnitz (*D. R. P. Nr. 13,780) ist oben durch eine flachgewölbte Kuppel abgeschlossen, welche in der Mitte eine tellerförmige Vertiefung hat. In diese wird der am unteren Rande mit Löchern versehene Topf hineingesetzt. Das zu kühlende Bier fliesst durch das Rohr in den Topf, tritt durch die Löcher in die Vertiefung der Blechkuppel und steigt in derselben empor, bis es über den Rand abfliesst.

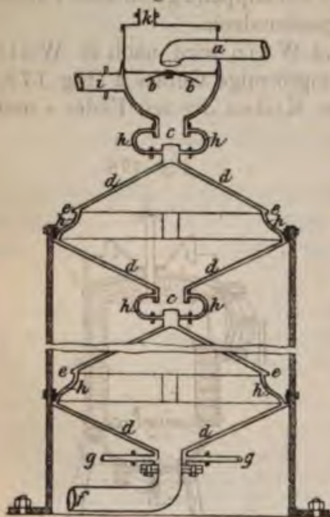
Fig. 175.



In dem Beckenkühlapparat von L. Heyer in Mikultschütz und J. Wagner in Gleiwitz (*D. R. P. Nr. 15,427) vertheilt sich die durch Rohr a (Fig. 176 S. 786) eintretende Bierwürze oder Maische auf dem Teller b und geht durch den Ablauf c auf das Kühlbecken d, fliesst über den Rand e auf das zweite Kühlbecken d, durch Ablauf c auf das nächstfolgende Becken u. s. f., bis es schliesslich zum Abflussrohr f gelangt.

Das durch Rohre *g* eintretende Kühlwasser steigt in den doppelten Wandungen der Becken und den Vertheilungsröhren *h* auf, um oben durch Rohr *i* abzufliessen. Die heisse Luft aus dem oberen Vertheilungsaufsatz wird durch das Rohr *k* abgesaugt. — F. Rutschmann in Finsterwalde (*D. R. P. Nr. 13,007) beschreibt einen Bierkühl- und Filtrirapparat. — C. Breitwisch in Cöln (*D. R. P. Nr. 14,910) einen zerlegbaren Kühl- und Wärmeapparat. — J. Handwerk in Grimma, Sachsen (*D. R. P. Nr. 12,969) macht den Vorschlag, über den in einem Thurm artigen Gebäude aufgestellten Kühlschiffen Windflügel zur Beschleunigung der Abkühlung anzubringen.

Fig. 176.



O. Fromme in Basel (*D. R. P. Nr. 12,705) beschreibt eine Lüftungsvorrichtung an Bierkellern. In der Mauer zwischen Bier- und Eiskeller wird am Boden eine mittels Schieber verschliessbare Oeffnung und am entgegengesetzten Ende des Kellers im Scheitel des Gewölbes eine gleich grosse, auch mit Schieber verschliessbare Oeffnung angebracht, welche in einen Kanal mündet, der über das Gewölbe hinweg in den Eiskeller führt. Liegen zwei oder mehrere Keller über einander, so wird von der Oeffnung im Gewölbe des untersten Kellers an der Kanal mit gleichem Querschnitt durch die oberen Keller aufwärts und über dem obersten Gewölbe zurück nach dem Eiskeller geführt.

Pichapparate. J. Grossmann in Dresden (*D. R. P. Nr. 11,847) verwendet einen gusseisernen, innen mit Chamotte ausgekleideten Ofen, in welchen unten das Windleitungsrohr, oben das Blasrohr mündet, durch welches die heisse Verbrennungsluft in das darüber gesetzte Fass geleitet wird. — Beim Pichapparat von A. Kühnscherf jun. in Dresden (*D. R. P. Nr. 14,375) wird heisse Luft zum Schmelzen des Peches verwendet, gleichzeitig aber, um ein Verbrennen der Spundlöcher zu verhüten, kalte Luft zugeführt.

C. Hagist und L. Levy in Dortmund (*D. R. P. Nr. 12,758) setzen auf einen Wagen einen gemauerten, mit Eisenblech umgebenen Ofen zum Ueberhitzen von Wasserdampf in einer Rohrschlange (Fig. 177). Die Feuergase entweichen seitlich durch einen Stutzen *a*. Der in einem Dampfkessel erzeugte Dampf tritt durch das Rohr *b* zur Abscheidung des Wassers in den Behälter c, dann durch Rohr *n* zur Heizschlange, welche in seitlich gelochte Düsen endigt. Wird nun ein Fass mit

m Spundloch über diese Düsen gestülpt, so öffnet sich der Dampf-slasshahn derselben. — E. Rost in Dresden (*D. R. P. Nr. 12,215) rwendet ein gusseisernes, innen mit feuerfester Masse bekleidetes Ge-iuse *a* (Fig. 178), unter dessen Rost *b* durch Rohr *c* Luft eingeblasen ird, welche dann durch das Rohr *k* in die auf Rippen *i* gestützten Fässer itt. In dem Aufsatz *g* wird das Pech geschmolzen.

Zum Conserviren von Bier und Wein wird nach B. Wolf München (*D. R. P. Nr. 14,358) das ringförmige Gefäss *A* (Fig. 179) irch Hahn *h* oder *g* gefüllt, während der Kolben der mit Feder *e* und

Fig. 177.

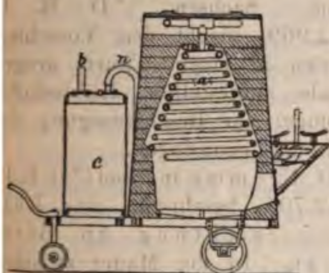


Fig. 178.

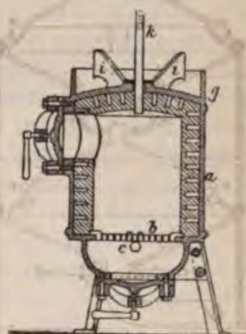
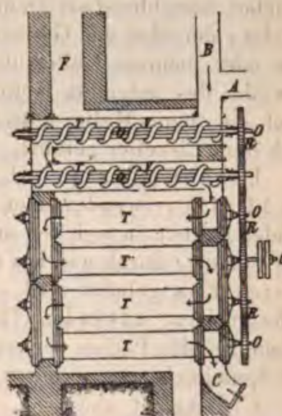


Fig. 179.



Fig. 180.



ewicht *f* versehenen Expansionsvorrichtung *B* auf seinem tiefsten inkt steht. Man stellt den gefüllten Apparat in den mit Wasser theil-eise gefüllten Bottich *C* auf die Träger *p* und erwärmt ihn nach dem wöhnlichen Pasteur'schen Verfahren, wobei die sich erwärmende

Flüssigkeit den Kolben der Expansionsvorrichtung hebt. — Ch. W. Ramsey in Brooklyn (*D. R. P. Nr. 14,360) will Bier und sonstige gegohrene oder gährungsfähige Getränke dadurch conserviren, dass er sie in einem Apparat durch heftige Schläge in Schaum verwandelt, wodurch die Gährungsorganismen angeblich getödtet werden. — Um destillirte oder gegohrene Getränke alt zu machen, will Ramsey (*D. R. P. Nr. 14,381) in die zu Schaum geschlagene Flüssigkeit atmosphärische Luft oder Sauerstoff einleiten.

L. Paulus und P. Guéroult in Paris (Oesterr. P. vom 19. Januar 1880) wollen zur Herstellung von Darrschlempe aus den Rückständen der Brauereien und Fruchtbrennereien diese zunächst in einer Filterpresse möglichst Wasser frei machen, dann in einem Darrapparat (Fig. 180 S. 787) trocknen; Biertreber können auch ohne vorheriges Pressen getrocknet werden. Der Apparat besteht aus einer Anzahl Röhren T, deren Achsen O Schraubenflächen V tragen, welche durch Zahnräder R in Umdrehung gesetzt werden. Die Schraubenflächen sind durchbrochen, damit die bei A durch ein Gebläse angesaugte Luft hindurchstreichen kann. Die Heizung der Röhren geschieht durch Feuergase oder abgehenden Dampf, welche durch F entweichen. Die zu trocknenden Rückstände werden bei B eingeführt, durch die Schrauben V langsam vorgeschoben, bis sie völlig getrocknet bei C herausfallen. Diese Anordnung des Apparates ermöglicht eine Regulirung der Temperatur, bei welcher die Schlempe gedarrt wird, indem man es in der Hand hat, durch Vermehrung oder Verminderung der Luft- und Schlempezufuhr zu verhüten, dass die Temperatur über 100° steige. Will man die Kleie der Schlempe von dem Kleber und den Stärke haltigen Substanzen trennen, so hat man dieselbe in ein Quetschwerk zu bringen. Der Stoss, welchen die Masse in diesem erhält, genügt, um eine Absonderung der genannten Bestandtheile von einander zu bewirken, die sodann durch einfaches Beuteln gesammelt werden können.

Die Surrogatbrauerei bespricht H. A. Bauer[1]), — Thausing[2]) den Einfluss von Gerstenmalzsurrogaten auf Hefe und Gährung (vgl. S. 737), — St. Fenzl[3]) und Thausing[4]) die Behandlung der Bierhefe.

H. Grimmer[5]) hat zu Untersuchungen über den Stickstoffgehalt von Malzwürzen und Abnahme desselben während der Gährung aus englischen Brauereien Malzwürzen geprüft. Die Proben sind nach dem Kochen der Würze mit Hopfen vor dem Hefegeben genommen.

1) Amerik. Bierbrauer 1881 p. 681.
2) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauer 1881 p. 661.
3) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauer 1881 p. 174.
4) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauer 1881 p. 546.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 140.

	Specif. Gewicht	Gramm in 100 Kubikcentim.			Stickstoff in Proc. des Extractes
		Extract	Maltose	Stickstoff	
d I. Erste Würze	1,1037	27,59	18,45	0,2343	0,8488
Zweite „	1,0685	18,27	12,00	0,1562	0,8454
Dritte „	1,0238	6,29	3,75	0,06457	1,0275
nisch der 3 Würzen	1,0628	16,70	10,93	0,1464	0,8766
II. Erste Würze	1,0980	26,13	18,37	0,2126	0,8134
Zweite „	1,0605	16,17	11,10	0,1419	0,8774
Dritte „	1,0286	7,60	5,00	0,0703	0,9247
isch der 3 Würzen	1,0618	16,50	11,39	0,1406	0,8521
III. Erste Würze	1,0967	25,66	17,20	0,2172	0,8462
Zweite „	1,0611	16,32	12,00	0,1419	0,8695
Dritte „	1,0254	6,72	4,35	0,0674	1,0040
isch der 3 Würzen	1,0618	16,42	11,23	0,1437	0,8752

Beim Würzeziehen und Auswaschen der Treber geht die leichter iche Maltose am raschesten in die Würze über, während der Extract nachfolgenden Anschwänzwürzen dextrin- und stickstoffreicher wird; gleiche Unterschied der ersten und letzten Antheile der Würze zeigt auch noch, wenn auch nicht gleich bedeutend, nach dem Kochen der irzen mit Hopfen, wie die vorstehenden Versuche zeigen. Die Miung der drei Würzen eines Sudes wurde mit Hefe angestellt und verıren; die Hauptgährung dauerte etwa 5 Tage zwischen den Tempeurgrenzen von 12° und 20°. Das Verschwinden des Stickstoffs wähıd der Gährung muss natürlich von der Art und dem Zustande der fe abhängen, in so weit es eine Funktion der letzteren ist, dann auch ekt oder indirekt von der Art und dem Mengenverhältniss der veriedenen Stickstoffsubstanzen selbst und von anderen wechselnden Bengungen. In der nachstehenden Tabelle (S. 790) ist die Menge des wähnd einer bestimmten Zeit aus der Lösung verschwundenen Stickstoffs zummengestellt mit der Menge des während der gleichen Zeit durch eine stimmte Menge Hefe erzeugten Alkohols und den verschwundenen ickstoff vergleichsweise in Procenten der angewendeten Sauerhefe und dererseits in Procenten des ursprünglich in Lösung vorhandenen Stickoffs und des gebildeten Alkohols, sowie auch den gebildeten Alkohol in ocenten der Samenhefe ausgedrückt. Die Hefe (obergährige Burtonhefe) irde als gleichmässig dicker Hefebrei gewogen und berechnet und ist nicht eselbe für alle Sude, welche sich auf mehrere Monate vertheilen, ebensonig wie das blasse englische Malz. Indem der Hefebrei im Durchschnitt ihrend der fünftägigen Hauptgährung nahezu das Zehnfache des Gewichts r Samenhefe an Alkohol erzeugte, entfernte er aus der Lösung der Würze Mittel 7,76 Proc. Stickstoff oder fast die Hälfte des Gewichtes der menhefe an Proteïnstoffen, wenn man allen Stickstoff dadurch ausicken und dieselben als 16 Proc. stickstoffhaltig annehmen will. Die nahme des Stickstoffs ist grösser im Anfange der Gährung in Folge

	Grm. in 100 Kubikcent.			Verschwundener Stickstoff, Proc.			Gebildeter Alkohol in Proc. der angewandten Samenhefe
	Alkohol gebildet	Stickstoff verschwunden	Samenhefe angewendet	des gebildeten Alkohols	der angewandten Samenhefe	des ursprüngl. Stickstoffs	
Sud I. In den ersten 22 Stunden der Gährung	0,849	0,0178	0,350	2,096	5,10	12,16	242,6
„ II. In den ersten 20 „ der Gährung	0,8187	0,0111	0,552	1,356	2,01	7,89	148,3
„ III. In den ersten 25 „ der Gährung	1,436	0,0218	0,552	1,518	3,95	15,18	260,1
Mittel				1,66			
Sud I. 22 Stunden	3,921	0,0172	0,350	0,439	4,90	11,75	1120,3
„ II. 20 „	3,646	0,0249	0,552	0,683	4,51	17,71	660,5
„ III. 25 „	2,901	0,0155	0,552	0,534	2,81	10,78	525,5
„ IV. 27 „	3,087	0,0342	0,6124	1,108	5,58	—	504,1
„ V. 18 „	3,909	0,0389	0,597	0,995	6,52	—	654,8
„ VI. 21 „	3,643	0,0228	0,550	0,626	4,15	—	661,8
„ VII. 20 „	3,704	0,0155	0,548	0,418	2,83	—	675,9
Mittel				0,686			
Sud I. Während der ganzen Hauptgährung	4,770	0,0350	0,350	0,736	10,0	23,91	1362,9
„ II. Während der ganzen Hauptgährung	4,465	0,0360	0,552	0,806	6,52	25,60	808,8
„ III. Während der ganzen Hauptgährung	4,337	0,0373	0,552	0,860	6,76	25,96	785,7
Mittel				0,801			

der energischen Vermehrung der Hefe und ihres entsprechend grösseren Stickstoffbedarfs; sie steht im direkten Zusammenhang mit der Vermehrung der Hefe und ist annähernd proportional mit derselben aber nicht mit deren Gährwirkung in jeder Zeiteinheit. Im Sud I, wo mit einer viel kleineren Menge Samenhefe eine ebenso grosse Attenuation erreicht wird, wie in den anderen Suden, ist der Stickstoffverbrauch nahezu eben so gross wie bei der Vergährung mit der grösseren Menge Samenhefe, doch ist im ersteren Falle auch die Vermehrung der Hefe grösser und die Hefeausbeute am Schluss nahezu gleich gross bei beiden Gährverfahren.

Eine Zunahme des Stickstoffs in Lösung wurde meistens, wenn auch nicht in allen Fällen, indem der Stickstoffgehalt zuweilen fast constant blieb oder ein wenig abnahm, nach einige Monate langem Lagern des dabei vollkommen gesund und wohlschmeckend gebliebenen und wenig nachgegohrenen Bieres gefunden, indem ein Theil der im Biere verbliebenen geringen Menge Hefe von ihrem Stickstoff an das umgebende Bier abgegeben hatte, nachdem sie oder während ein anderer Theil der Hefe von dem Zuckerreste des Bieres oder etwa auch etwas von der eigenen Substanz nachvergohren. Die Selbstgährung der Hefe, oder wenigstens Substanzverlust der Hefe durch Exosmose, welche von dem Zustande der Hefe und der umgebenden Flüssigkeit abhängt und bei Vergleichungen als genau messbares, werthvolles, charakteristisches Merkmal gelten könnte, kommt also auch in stark gehopften Flüssig-

keiten wie den vorgelegenen englischen Bieren vor. Es fanden sich z. B. Gramme Stickstoff in 100 Kubikcentim.:

Sud V.	Bier	beim Fassen	0,0994 Grm.
„ V.	„	8 Monate alt	0,1002 „
„ VI.	„	beim Fassen	0,0971 „
„ VI.	„	7 Monate alt	0,0961 „
„ VII.	„	beim Fassen	0,1074 „
„ VII.	„	7 Monate alt	0,0961 „

Die Herstellung von Flaschenbier bespricht A. Schwarz[1]), — Frank[2]) den beim Pasteurisiren der Flaschenbiere entstehenden Druck. Die Versuche wurden zunächst in der Weise angestellt, dass in mehreren Flaschen, welche vollkommen fertig für den Versand waren, mit Hülfe eines durchbohrten Korkbohrers ein Manometer, welches $^1/_{10}$ Theilung hatte, durch den Kork geschraubt und so, ohne den festen Verschluss zu beeinträchtigen, mit dem Inhalt der Flasche in Verbindung gebracht wurde. Die Flaschen hatten hierbei die Temperatur des Bierkellers 0° bis 4°, und es zeigte sich beim Aufbringen des Manometers der Druck innerhalb der Flasche = 0,2 Atmosphären. Da die Flasche aber ohne weitere Vorrichtung, lediglich durch Abzapfen vom Fasse gefüllt war, so lag es auf der Hand, dass dieser geringe Ueberdruck nur durch Compression der noch über dem Biere stehenden kleinen Luftmenge beim Eintreiben des Propfens entstanden sein konnte. Wurden nun aber die Flaschen mit dem Biere sehr langsam erhitzt, so betrug der Druck bei 15° = 1,5 Atm., bei 33° = 1,75 Atm., bei 42° = 2,0 Atm., bei 58° = 3 Atm., bei 71 = 4 Atm., und bei 75° der höchsten beim Pasteurisiren gewöhnlich verwendeten Temperatur, war der Druck 4,75 Atm., bei 80° war er bereits auf 5,5 Atm. gestiegen. Nachdem nun auf diese Art, bei sehr langsamem Erhitzen der in bestimmten Bieren auftretende Druck gemessen war, wurde die von den Brauern als Nachpasteurisiren bezeichnete Thatsache, dass häufig nach Entfernung der Wärmequelle der Druck in den Wärmeflaschen noch bedeutend wächst und dies durch starkes nachträgliches Springen von Flaschen beweist, der experimentellen Prüfung unterzogen. Die naheliegende Erklärung, dass bei der sehr geringen Bewegung der Flüssigkeit in den Flaschen die Durchwärmung bis zum Mittelpunkte der Flüssigkeit nun eine allmähliche sein würde, erwies sich auch als zutreffend; ein möglichst genau in der Mitte einer vollen Flasche eingebrachtes Thermometer zeigte im Vergleich mit der Temperatur im Pasteurisirungsapparat einen durchschnittlich 6° niedrigeren Stand; wurde nun die Erhitzung des Pasteurisirungsapparates unterbrochen, so stiegen Temperatur und Druck innerhalb der Flasche trotzdem noch beständig und erst nach 30 bis 40 Minuten hörte dieses auf, nachdem die Wärme ausgeglichen war.

Bei der Messung der Kohlensäure wurde für Moabiter Lagerbier in Aleflaschen von etwa 690 Kubikcentim. Bierinhalt ein durchschnitt-

1) Der praktische Bierbrauer 1881 p. 453.
2) Sitzungsber. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1881 p. 169.

licher Gesammtgehalt von 1045 Kubikcentim. Kohlensäure gefunden. Die im Keller gefüllte und nach dem Verkorken in den mit Eis gefüllten Wärmkessel gestellte Flasche entliess bei 0° 18 Kubikcentim. Kohlensäure und die mit eingeschlossene geringe Menge Luft, bei Erwärmung bis 12°, hatte die entwickelte Gasmenge nur um 4 Kubikcentim., also bis 22 Kubikcentim. zugenommen, bei 17°, d. h. der Temperatur, die wir gewöhnlich in unseren Bierstuben haben, betrug sie 35 Kubikcentim., bei längerem Beharren auf 20° stieg die entwickelte Kohlensäuremenge auf 100 Kubikcentim., also etwa $^1/_{10}$ des Gesammtkohlensäuregehaltes, bei 30° gingen bis 150 Kubikcentim., bei 35° bis 200 Kubikcentim., bei 42° bis 300, bei 58° bis 500, bei 75° bis 650, bei 90° bis 750, bei 96° bis 900, bei 99° bis 1000 Kubikcentim. über, während der letzte Rest der Kohlensäure erst bei voller Siedehitze entwich.

Th. Langer[1]) hat eingehende Versuche über die Kohlensäureverluste beim Abziehen und Verzapfen des Bieres ausgeführt. Darnach beträgt der Kohlensäuregehalt im Liter

	Grm.	Kubikcentim.
des höchst gespundeten Bieres bei 0,4°	3,900	1978,5
des mittelmässig „ „ bei 4,1°	3,457	1753,8
des ungespundeten Bieres . bei 3,1°	3,097	1571,1
des gespundeten Bieres nach dem Einschenken mittels Holzpipe . .	2,921	1481,8
„ „ „ „ Mousseuxpipe	2,674	1356,5
des ungespundeten Bieres nach dem Einschenken mittels Holzpipe . .	2,721	1380,4
„ „ „ „ Mousseuxpipe	2,662	1350,4
des Neigebieres bei 12,2°	2,354	1194,2
des Bieres, bei dem es schal zu schmecken anfängt	2,271	1152,1
des entschieden schal schmeckenden Bieres	2,174	1102,8
des stark geschüttelten Bieres . . .	1,113	564,5

Nachfolgende Tabelle (S. 793) enthält die Resultate der einzelnen Versuche.

Die neueren Schankgeräthe sind beschrieben[2]).

Die Darstellung des Berliner Weissbieres wird von B. J.[3]), — die des Grätzer Bieres von G. Leitke[4]), — die des Bragabieres von C. O. Cech[5]) besprochen. — Der Brauereibesitzer E. Velten in Marseille, welcher die Herstellung des Pasteur'schen Revanchebieres[6]) übernommen hatte, behauptet zwar, dasselbe sei vorzüglich gewesen, die Kunden hätten aber das gewöhnliche Bier vorgezogen. V. Griessmayer[7]) sieht die Gründe dieses völligen Miss-

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1881 p. 403.
2) Dingl. Journ. 239 p. *202; 242 p. *46.
3) Norddeutsche Brauerzeit. 1881 p. 213.
4) Norddeutsche Brauerzeit. 1881 p. 194.
5) Dingl. Journ. 240 p. 235.
6) Dingl. Journ. 211 p. 229.
7) Der Bierbrauer 1881 p. 77.

Gattung des Bieres	Vor dem Spunden					Nach dem Spunden							Nach dem Abziehen			Nach dem Liegen und Anzapfen des Fässchens und Einschenken			
																Kohlensäure im Liter		Verlust in Proc.	
	Temperatur	Sacch.-Anzeige, Proc.	Alter, Tage	Fassinhalt, Hektoliter	Kohlensäure Grm. im Liter	Temperatur	Sacch.-Anzeige, Proc.	Alter, Tage	Spundungsdauer, Tage	Kohlensäure Grm. im Liter	Kohlensäurezuwachs im Liter Grm.	Zuwachs in Proc.	Kohlensäure Grm. im Liter	Kohlensäureverlust Grm. im Liter	Verlust in Proc.	mittels Mousseuxpipe	mittels Holzpipe	Mousseuxpipe	Holzpipe
Zugespundetes 10grädiges Abzugbier	3,1	4,5	21	36	3,143	3,1	4,4	29	8	3,233	0,090	2,86	3,018	0,215	6,65	—	2,768	—	8,28
" "	4,2	4,6	19	44	3,196	4,3	4,5	27	7	3,528	0,332	10,39	3,450	0,078	2,21	2,837	—	17,77	—
" "	3,0	4,4	30	73	3,118	4,1	4,2	38	8	3,492	0,374	12,00	3,408	0,084	2,41	2,701	2,873	20,74	15,69
" "	3,0	4,4	30	78	2,974	5,0	4,1	37	7	3,352	0,378	12,71	3,302	0,050	1,49	2,483	2,884	24,80	12,66
	3,3	4,5	25	58	3,096	4,1	4,3	33	7	3,457	0,361	11,70	3,387	0,071	2,04	2,674	2,841	21,10	12,21
Ungespundetes 10grädiges Abzugbier	3,0	4,4	30	37	3,100	—	—	—	—	—	—	—	3,008	0,092	2,97	—	2,794	—	7,11
" "	3,0	4,5	29	44	3,227	—	—	—	—	—	—	—	3,142	0,085	2,63	2,792	—	11,14	—
" "	3,4	4,4	40	37	2,964	—	—	—	—	—	—	—	2,914	0,050	1,72	2,532	2,648	13,11	9,13
	3,1	4,4	33	39,1	3,097	—	—	—	—	—	—	—	3,021	0,076	2,44	2,662	2,721	12,12	8,12

1) Der Verlust an Kohlensäure ist zu gross ausgefallen, weil das durch 18 Stunden liegende Fässchen mit sehr porösem Spunde verschlossen war.

erfolges der Revanchebierbrauerei in der völligen Unschädlichkeit geringer Verunreinigungen der Hefe.

Die Bierbrauerei Fohrenburg bei Bludenz bespricht H. Gaudel[1]; — über die grösste Bierbrauerei auf dem Continent, die von der Firma A. Dreher in Klein-Schwechat, werden Mittheilungen gemacht[2]. — Der augenblickliche Zustand der Bierbrauerei in England wird eingehend besprochen[3].

Untersuchungsmethoden. Die Untersuchung des Bieres auf fremde Bitterstoffe beschreibt Dragendorff[4]. Darnach werden etwa 2 Liter Bier so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die grössere Menge der Kohlensäure und etwa die Hälfte des Wassers verflüchtigt worden. Die noch heisse Flüssigkeit wird sodann zur Fällung der aus dem Hopfen stammenden Bitterstoffe mit möglichst basischem Bleiessig so lange versetzt, als dieser einen Niederschlag liefert. Je basischer der Bleiessig ist, um so vollständiger werden die Hopfenbestandtheile entfernt. Der Bleiniederschlag wird so schnell als möglich abfiltrirt und dabei vor Einwirkung der Luftkohlensäure geschützt. Ein Auswaschen des Niederschlages ist nicht rathsam. Aus der filtrirten Flüssigkeit ist durch Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelsäure der Ueberschuss des zugesetzten Bleies zu fällen; ein schnelles Absetzen des Bleisulfates erreicht man, wenn man der Flüssigkeit vor Zusatz der Schwefelsäure etwa 40 Tropfen einer wässerigen Gelatinelösung (1:20) zumischt. Die wiederum filtrirte Flüssigkeit darf, wenn das Bier unverfälscht war, nun nicht mehr bitter schmecken, falls man einige Tropfen derselben auf die Zunge bringt. Man versetzt die Flüssigkeit nun mit so viel Ammoniakflüssigkeit, dass alle Schwefelsäure und ein Theil der Essigsäure neutralisirt werden (Methylviolet darf durch einige Tropfen der ersteren nicht blau gefärbt werden). Darauf wird im Wasserbade auf 250 bis 300 Kubikcentim. verdunstet. Dieser Rückstand wird, um Dextrin u. dgl. zu fällen, mit 4 Raumtheilen absoluten Alkohols gemengt, die Mischung gut durchgeschüttelt, auf 24 Stunden in den Keller gestellt und schliesslich wieder filtrirt. Nachdem dann aus dem Filtrate der grössere Theil des Alkoholes wieder abdestillirt worden, wird der sauer reagirende wässerige Rückstand der Destillation nach und nach mit Petroläther, Benzol, Chloroform ausgeschüttelt, später auch die Ausschüttelung mit den drei Flüssigkeiten in der angegebenen Reihenfolge wiederholt, nachdem der wässerigen Flüssigkeit durch Zusatz von Ammoniak eine deutlich alkalische Reaction gegeben worden.

Reines Bier, aus Malz und Hopfen bereitet, zeigt bei Bearbeitung nach dieser Methode folgendes Verhalten. Sauere Ausschüttelungen: Petroläther (Siedep. 33 bis 60°) nimmt nur geringe

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1881 p. 385.
2) Wochenschrift des österr. Gewerbevereins 1881 p. 255.
3) The Engineer 51 p. 34, 93, 106, 395; 52 p. 296 und 381.
4) Pharm. Zeitschrift für Russland 1881 p. 42 und 67.

Mengen fester und flüssiger Bestandtheile des Bieres auf, unter den letzteren den in jedem Biere vorhandenen Fusel. Der feste Antheil des aus der Petrolätherausschüttelung erhaltenen Verdunstungsrückstandes schmeckt kaum bitterlich, wird durch concentrirte Schwefelsäure, durch Schwefelsäure und Zucker, desgl. durch Salpetersäure nur gelblich, durch concentrirte Salzsäure fast farblos gelöst. Benzol entzieht nur sehr geringe Mengen einer harzigen Substanz, welche gegen die bezeichneten Säuren sich ähnlich der durch Petroläther isolirten verhält und welche in verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) gelöst, mit den gewöhnlichen Alkaloidreagentien Jod- und Bromlösung, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumcadmiumjodid, Gold-, Platin-, Eisen- und Quecksilberchlorid, Pikrin- und Gerbsäure, Kaliumdichromat keine Niederschläge liefert, auch Goldchlorid beim Erwärmen nicht reducirt. Mit Phosphormolybdänsäure giebt sie erst nach einiger Zeit eine sehr geringe Trübung. Auch diese Substanz schmeckt nur schwach bitterlich. Chloroform verhält sich ähnlich wie Benzol. Ammoniakalische Ausschüttelungen: Petroläther nimmt so gut wie nichts auf. Benzol entzieht nur Spuren einer Substanz, welche mitunter aus Aetherlösung krystallisirt, aber keine charakteristischen Farbenreactionen, eben so wenig physiologische Reactionen, ähnlich denen des Strychnins, Atropins, Hyoscyamins u. dgl. giebt. Sollte das betreffende Bier vor der Untersuchung sauer geworden sein, so würde es bei den Ausschüttelungen ein ähnliches Verhalten zeigen, es würde aber namentlich durch Benzol und Chloroform der gehörig vorbereiteten sauren Flüssigkeit eine geringe Menge einer Substanz entzogen werden, welche beim Erwärmen Goldchlorid deutlich, meistens auch Silbernitrat reducirt. Bierwürze verhält sich dem gegohrenen Biere gleich.

Nach der beschriebenen Methode lässt sich der Zusatz folgender Hopfensurrogate zum Biere nachweisen: 1. Wermuthkraut. In der Petrolätherausschüttelung der sauren Flüssigkeit findet sich ätherisches Oel, welches an seinem Geruche erkannt werden kann, und ein Theil des Bitterstoffes. Der Verdunstungsrückstand der Ausschüttelung wird von concentrirter Schwefelsäure braun gelöst, worauf später violette Färbung der in der feuchten Zimmerluft stehenden Lösung eintritt. Mit Schwefelsäure und etwas Zucker versetzt, giebt er allmählich rothviolette Lösung. Wird ein Theil des Verdunstungsrückstandes in wenig Wasser gelöst, so reducirt die filtrirte Lösung ammoniakalische Silberlösung, während sie mit Goldchlorid und Kaliumquecksilberjodid Fällungen mit Gerbsäure, Brombromkalium, Jodjodkalium, Quecksilberoxydulnitrat nur schwache Trübungen liefert. Benzol und Chloroform nehmen Absinthiin auf, dagegen giebt die alkalisch gemachte Flüssigkeit an Petroläther u. dgl. keine charakteristischen Bestandtheile ab. — 2. Ledum palustre (Porsch). Im Petrolätherauszuge findet sich etwas ätherisches Oel mit dem charakteristischen Porschgeruche. Der sehr geringe Rückstand wird mit concentrirter Schwefelsäure etwas mehr bräunlich, wie der des gewöhnlichen Bieres, zeigt aber im Uebrigen

keine auffälligen Verschiedenheiten von demselben. Benzol und Chloroform entziehen bitterschmeckende, amorphe Massen, welche mit Schwefelsäure und Zucker dunkel rothviolette Lösungen geben, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) gekocht, den Geruch nach Ericinol entwickeln, Goldchlorid und alkalische Kupferlösung reduciren, mit Jodjodkalium und Gerbsäure, nicht aber mit basischem Bleiacetat gefällt werden. Durch Benzol werden ausserdem kleine Mengen einer Substanz aufgenommen, welche ammoniakalische Silberlösung reducirt, durch Chloroform einer solchen, welche durch Kaliumquecksilberjodid gefällt wird. Auch hier bieten die Ausschüttelungen aus ammoniakalischer Flüssigkeit nichts Charakteristisches dar. — 3. Menyanthes trifoliata (Bitterklee). Im Petrolätherauszuge findet man nur Spuren des Bitterstoffes. Benzol und noch reichlicher Chloroform nehmen den Bitterstoff (Menyanthin) auf, dessen Geschmack der Verdunstungsrückstand erkennen lässt. Letzterer giebt ausserdem beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) den Geruch des Menyanthols, er reducirt ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung, wird durch Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Gerbsäure und Goldchlorid gefällt oder doch getrübt. In den ammoniakalischen Ausschüttelungen ist nichts Charakteristisches zu finden. — 4. Quassia. Petroläther nimmt nur sehr geringe Spuren des äusserst bitter schmeckenden Quassins auf, die durch keine sonstigen Reactionen sich von den aus reinem Bier erhaltenen Massen unterscheiden. Grössere Mengen von Quassin werden durch Benzol und namentlich durch Chloroform isolirt. Dasselbe färbt sich mit Schwefelsäure und Zucker blassröthlich, wirkt schwach reducirend auf ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid (Chloroformrückstand), fällt Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Gerbsäure und (schwach) basisches Bleiacetat. — 5. Colchicumsamen. Petroläther liefert den aus unverfälschtem Biere isolirten ähnliche Massen. Benzol nimmt geringe Mengen von Colchicin und Colchiceïn auf, welche bitter schmecken, durch concentrirte Schwefelsäure gelb gelöst werden, in dieser Lösung durch Salpeter violet, blau und später grün gefärbt werden, und welche auch mit Salpetersäure (1,30 spec. Gew.) die letztere Farbenreaction geben. Setzt man zu der Lösung in Salpetersäure, nachdem diese wieder abgeblasst ist, Kalilauge bis zu stark alkalischer Reaction, so stellt sich eine sehr haltbare kirsch- bis blutrothe Färbung ein. Der Chloroformrückstand liefert grössere Mengen der beiden bezeichneten Bestandtheile der Zeitlose, so dass ausser den erwähnten Farbenreactionen auch Niederschäge mit den gebräuchlicheren Alkaloidreagentien eintreten, z. B. mit Jodjodkalium, Kaliumwismuth- und Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure, Goldchlorid, Gerbsäure, Chlorwasser u. dgl. Aber in der Regel finden sich diesem im Rückstande einige andere Bestandtheile beigemengt, welche die Farbenreaktionen zu stören vermögen. Um sie fortzuschaffen, kann man entweder den nach Verdunsten der durch Chloroform ausgeschüttelten Massen bleibenden Rückstand wiederum in heissem Wasser lösen, dann aufs Neue mit Chloroform ausschütteln und

dies mehrere Male wiederholen, oder man kann von der Thatsache Gebrauch machen, dass das Colchicin, nachdem es aus dem Rückstande der Chloroformauszüge durch Wasser aufgenommen worden, durch Gerbsäure gefällt, aus dem Niederschlage aber durch Bleioxyd wieder in Freiheit gesetzt wird, während die fremden Substanzen an Gerbsäure gebunden bleiben. Will man diesen letzteren Weg benutzen, so filtrirt man das Colchicintannat ab, mischt dasselbe noch feucht mit Bleioxyd, erwärmt mit Wasser oder Alkohol, filtrirt, verdunstet das Filtrat und macht mit dem Rückstande desselben die Farbenreactionen. Ein normaler Bierbestandtheil, welcher in seinen Reactionen dem Colchicin ähnelt und auf welchen Geldern, Dannenberg u. A. aufmerksam gemacht haben, bleibt bei Anwendung der hier empfohlenen Isolirungs- und Reinigungsmethoden ausgeschlossen, kann also zu Irrthümern nicht Anlass geben. Sollte man durch Chloroform aus saurer Lösung nicht alles Colchicin in Lösung gebracht haben, so würde dasselbe auch aus ammoniakalischer Flüssigkeit in Benzin und Chloroform übergehen.

6. Kokkelskörner (Cocculi indici). Petroläther und Benzol nehmen aus dem mit Kokkelskörnern verfälschten Biere nur solche Bestandtheile wie aus reinem Biere auf. Durch Chloroform, noch leichter durch Amylalkohol, wird das Pikrotoxin der Flüssigkeit entzogen, dasselbe hinterbleibt in den meisten Fällen beim Verdunsten der Ausschüttelung so unrein, dass es nicht direkt zur Farbenreaction verwendet werden darf. Man kann sich zunächst davon überzeugen, ob durch einen Theil des Rückstandes alkalische Kupferlösung reducirt wird und ob ein anderer Theil des Rückstandes, nachdem er in Wasser gelöst worden, auf Fische giftig wirkt [1]). Ist dies der Fall, so löst man den Rest des Rückstandes wieder in warmem Wasser, filtrirt, schüttelt wieder mit Chloroform aus und wiederholt dies so oft, bis der Rückstand der Chloroformausschüttelung nach freiwilligem Verdunsten bei Zimmertemperatur krystallinisch erscheint. Wieder in Alkohol gelöst und langsam verdunstet, muss er dann in langen nadelförmigen Krystallen hinterbleiben, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen und welche, wenn man sie mit etwa 5 bis 6 Gewichtstheilen Salpeterpulver innig mengt, dann mit so viel reiner concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet, dass gerade eine plastische Masse entsteht, endlich aber Natronlauge (1,3 spec. Gew.) bis zur stark alkalischen Reaction zusetzt, eine ziegelrothe Flüssigkeit liefern. Besser noch ändert man diese Langley'sche Reaction derart, dass man das Pikrotoxin mit wenig concentrirter Salpetersäure durchfeuchtet, die Säure auf dem Wasserbade verjagt, dann mit recht

---

1) Man nimmt zu diesem Versuche kleine Barsche oder Kaulbarsche von 4—5 Grm. Schwere, welche schon einige Tage in Gefangenschaft waren und während dieser Zeit keine Zeichen von Krankheiten erkennen liessen. 0,01 Grm. Pikrotoxin, in 1 Liter Wasser gelöst, tödtet sie in der Regel in $2^1/_2$—3 Stunden, 0,006 in etwa 6 Stunden.

wenig reiner concentrirter Schwefelsäure den Rückstand tränkt und endlich Natronlauge zusetzt. Auch hier sind die Ausschüttelungen aus alkalischer Flüssigkeit nicht für den Nachweis zu verwerthen. — 7. Coloquinten. Das Colocynthin geht in Petroläther und Benzol nicht über, wird aber durch Chloroform ausgeschüttelt. Es ist äusserst bitter, wird durch Gerbsäure aus seiner Wasserlösung gefällt, wirkt auf alkalische Kupferlösung reducirend und löst sich in concentrirter Schwefelsäure roth, in Fröhde's Reagens (0,01 Grm. Natriummolybdat in 1 Kubikcentim. reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst) violet. Letztere Reactionen gelingen aber nur dann, wenn man das Colocynthin durch mehrmaliges Wiederlösen in Wasser und Ausschütteln mit Chloroform gereinigt hat. — 8. Weidenrinde. Das Salicin, welches in manchen Weidenrinden vorkommt, lässt sich durch Petroläther, Benzol, Chloroform nicht gut, wohl aber durch Amylalkohol aus sauren Auszügen gewinnen. Es entwickelt beim Erwärmen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) den Geruch der salicyligen Säure. In concentrirter Salpetersäure soll es sich roth, in Fröhde's Reagens violetroth lösen. Beide Reactionen aber gelingen nur dann, wenn das Salicin sehr rein ist, was selbst durch mehrmaliges Wiederlösen in Wasser und Ausschütteln der filtrirten Lösungen mit Amylalkohol schwer zu erreichen ist. — 9. Strychnin wird nicht der sauren, sondern erst der ammoniakalisch gemachten Lösung entzogen, und zwar in geringer Menge durch Petroläther, leichter durch Benzol und Chloroform. Zum Nachweise des Alkaloides verwendet man namentlich die bekannte Reaction desselben gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat (besser Ceroxyd). — Auch 10. Atropin und 11. Hyoscyamin werden erst aus ammoniakalischer Lösung, und zwar durch Benzol und Chloroform ausgeschüttelt. Sie werden durch die meisten Gruppenreagentien für Alkaloide gefällt, müssen aber, da gute Farbenreactionen fehlen, durch physiologische Versuche konstatirt werden.

Auch gewisse bittere Bestandtheile des Capsicum annuum, der Daphne Mezereum, des Cnicus benedictus und der Erythraea Centaureum lassen sich durch Ausschüttelung aus (saurer) Lösung durch Benzol und Chloroform gewinnen[1]). Nicht sicher nachzuweisen sind auf dem bezeichneten Wege die Bitterstoffe der Aloë und Gentiana, weil sie entweder schon durch basisches Bleiacetat aus der Flüssigkeit entfernt wurden oder nicht in die zum Ausschütteln angewendeten Flüssigkeiten übergehen. Man modificirt das Verfahren, wenn man 12. Aloë nachweisen will, derart, dass man bei der Vorbereitung des Bieres nur mit neutralem Bleiacetat behandelt und später mit Amylalkohol ausschüttelt. Nach Verdunstung der Amylalkoholausschüttelung muss ein Rückstand bleiben, welcher den charakteristischen Aloëgeschmack zeigt, mit Brombromkalium, basischem Bleiacetat und salpetersaurem Quecksilberoxydul Niederschläge liefert, alkalische

1) Vergl. Dingl. Journ. 214 p. 234.

Kupferlösung und Goldlösung beim Erwärmen reducirt. Gerbsäure muss ihn gleichfalls fällen, im Ueberschuss zugesetzt, aber den Niederschlag theilweise wieder lösen. Kocht man einen Theil des Rückstandes mit concentrirter Salpetersäure, welche letztere im Dampfbade später wieder verjagt wird, so bleibt eine Masse, welche, mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt, blutrothe Färbung annimmt (vgl. Jahresb. 1880 S. 658). 13. Enzian. Auch hier wird bei der Vorbereitung eine Fällung mit neutralem Bleiacetat vorgenommen, filtrirt und aus dem Filtrate dann mit der gerade nöthigen Menge von Schwefelsäure der Bleiüberschuss entfernt. Man verdunstet zum Syrup, unterwirft den mit Salpetersäure angesäuerten Rückstand der Dialyse. Aus dem neutralisirten Dialysate wird nochmals durch neutralisirtes Bleiacetat alles dadurch Fällbare niedergeschlagen, filtrirt, das Filtrat mit basischem Bleiacetat und Ammoniak versetzt und dadurch das Enzianbitter gefällt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wird der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Flüssigkeit wird mit Benzin oder Chloroform ausgeschüttelt. Das durch diese isolirte Enzianbitter muss sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid braun färben, aber darf durch dasselbe nicht gefällt werden. Ein Niederschlag kann erfolgen, wenn noch Reste von normalen Bierbestandtheilen vorhanden sind, deren Eisenverbindung abfiltrirt werden muss. Enzianbitter reducirt ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung. Es wird durch Brombromkalium und Quecksilberoxydulnitrat, Goldchlorid und Phosphormolybdänsäure gefällt, durch Sublimat und Kaliumquecksilberjodid getrübt. — 14. Pikrinsäure wird zum Theil durch basisches Bleiacetat niedergeschlagen und lässt sich auch aus der bei Anwendung obiger Methode erhaltenen wässerigen Flüssigkeit nicht immer sicher mittels Petroläther, Benzol und Chloroform ausschütteln. Die Säure verhält sich in den hier vorliegenden Lösungen gegen die zum Ausschütteln benutzten Flüssigkeiten anders wie in Lösung mit reinem Wasser. Aus dem Grunde räth Dragendorff bei der obigen Untersuchung auf Quassia u. dgl. nur im Auge zu haben, dass sich möglicher Weise Anzeichen für Pikrinsäure finden lassen. Als solche bezeichnet er gelbe Farbe und bitteren Geschmack der vom Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit, sowie des Rückstandes der Ausschüttelungen mit Petroläther, Benzol u. dgl. Sollte in letzteren wirklich Pikrinsäure vorliegen, so wird auch wohl ein Theil des Rückstandes krystallinisch sein und, in Wasser aufgenommen, mit verdünnter Kalilauge und etwas Cyankalium gekocht, eine rothbraune Lösung von Isopurpursäure liefern. H. Brunner hat empfohlen, zum Nachweise der Pikrinsäure mit dem mit Salzsäure angesäuerten Biere entfettete Wolle 24 Stunden zu digeriren, diese dann mit destillirtem Wasser auszuwaschen und ihr die Pikrinsäure wieder durch Ammoniakflüssigkeit zu entziehen. Der letztere Auszug wird im Wasserbade concentrirt, später mit etwas Cyankalium versetzt und ausgetrocknet. Auch hier muss ein dunkel blutrother, in Wasser löslicher Rückstand von Isopurpursäure bleiben (vgl. Jahresb. 1880

wenig reiner [illegible] je 1 Liter Bier nach-
endlich Natron[illegible] getrocknetes Ledum pa-
alkalischer Fl[illegible] Quassia, 4 Grm. Semen
7. Coloquin[illegible]mark, 5 Grm. Weiden-
nicht über, wi[illegible]nin, 0,0005 Grm. Atropin,
bitter, wird d[illegible] Benedictus, 4 Grm. Erythraea
alkalische K[illegible]25 Grm. Capsicum annuum,
Schwefelsäure [illegible]003 Grm. Pikrinsäure. Für
in 1 Kubik[illegible] bewiesen, dass sie, bevor die
Letztere R[illegible] gesetzt werden können, ohne
durch mehr[illegible] eintritt, oder ihre Nachweis-
form ger[illegible]
manchen W[illegible] Bierbrauerei gefunden. Nach
Chlorofor[illegible] als Klärungsmittel anzu-
zügen ge[illegible]
und verd[illegible] Glycerinbestimmung im
concent[illegible] empfiehlt er folgendes Verfahren:
lösen. [illegible] Wasserbad in einer mit Glasstab tarir-
rein ist[illegible] Kohlensäure entwichen, mit etwa 3 Grm.
schütte[illegible] Syrup eingedampft und nach Zugabe von
ist. — [illegible] Marmor unter öfterem Umrühren und
niaka[illegible] Klümpchen vollends getrocknet, bis die
durch [illegible] Dann wird die Schale wieder gewogen, der
weis[illegible] und ein abgewogener Theil desselben ($^2/_3$
des[illegible] mit 20 Kubikcentim. Alkohol von 88 bis
Auch [illegible] extrahirt. Den alkoholischen Extract,
niak[illegible], versetzt man nach dem Erkalten mit
sch[illegible] Aether; nach einstündigem Absitzenlassen
lö[illegible] wird durch ein kleines Filter in ein ge-
sio[illegible] und Niederschlag und Filter mit wasser-
[illegible] 2:3) ausgewaschen. Das fast farblose Filtrat
d[illegible] liegenden Kölbchen auf schwach angeheiztem
E[illegible] Aether und Alkohol; zuletzt wird das zurück-
[illegible] leicht bedeckten Kölbchen bei 100 bis 110°
[illegible] 2 Stunden eine Gewichtsabnahme von nur noch
[illegible] stattfindet. In kritischen Fällen könnte es
[illegible] die Aschenbestimmung im Glycerin auszuführen.
[illegible] wird das Glycerin mit wenig Wasser behandelt,
[illegible] stets in geringer Menge vorhandenen harzartigen,
[illegible] Theilchen in eine gewogene Platinschale gespült,
[illegible] verascht. Es wurden so folgende Glycerinmengen

1) Dingl. Journ. 241 p. 77.
2) Zeitschrift für analyt. Chemie 1881 p. 58.

	Alkohol. Gramm in 100 Kubikc.	Extract. Gramm in 100 Grm.	Rohglycerin. Gramm in 100 Kubikc.	Asche im Glycerin bez. auf Bier
Wagening'sches Bockbier . .	3,1	6,4	0,247	0,039
" Bier . . .	3,0	5,2	0,236	0,030
Rhenen'sches Bier	2,8	3,9	0,273	0,036
Bayr. Bier	4,4	6,0	0,256	0,036
Bayr. Bier	3,7	4,5	0,298	0,034

Mit flüchtigen Lösungsmitteln vermischtes Glycerin wird oft so bestimmt, dass es bei 100 bis 110° erwärmt wird, bis der Rückstand höchstens noch 1 Milligrm. in der Stunde verliert. Dagegen wird von anderer Seite angegeben, dass Glycerin, 8 bis 10 Stunden auf 100 bis 110° erhitzt, völlig verjagt wird. G. Couttolenc[1]) findet nun, dass Glycerin, 5 Stunden auf 90° erhitzt, zwar wasserfrei wird, dass aber bei dieser Temperatur für je 1 Quadratcentim. Oberfläche bereits 3,17 Milligrm. Glycerin verdunsten, so dass auf diese Weise keine genaue Bestimmung zu erreichen ist.

Nach C. Barbsche[2]) geben 2 Tropfen Phenol in 4000- bis 5000-facher Verdünnung mit einem Tropfen Eisenchloridlösung noch eine deutlich blaue Reaction, welche aber durch Zusatz von 6 bis 8 Tropfen Glycerin wieder verschwindet. Diese Reaction wird zur Nachweisung von Glycerin in Wein und Bier empfohlen. — Nach einer anderen Mittheilung[3]) ist dieses Verfahren jedoch unbrauchbar, da Zucker, Gummiarabicum u. dgl. dasselbe Verhalten wie Glycerin zeigen.

Sehr eingehend bespricht C. Lintner[4]) die Untersuchung des Bieres.

Statistisches. Bierverbrauch der Brausteuergemeinschaft in Bayern, Württemberg, Baden und Elsass-Lothringen 1873 bis 1879[5]) siehe Tabellen S. 802 und 803.

1) Bullet. de la Soc. chim. 36 p. 133.
2) Chem. Centralbl. 1881 p. 208.
3) Pharm. Centralh. 1881 p. 164.
4) Chemisch-technische Analyse; unter Mitwirkung von L. Aubry, W. Avenarius, C. Deite, M. Delbrück, L. Drehschmidt, C. Engler, R. Gnehm, C. Heinzerling, A. Hilger, A. Jena, A. Ledebur, C. Lintner, S. Marasse, W. Michaelis, F. Muck, M. Müller, J. Philipp, C. Rudolph, H. Schwarz, P. Wagner, A. Weinhold, H. Zwick, herausgegeben von J. Post (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn). Preis 26 Mark.
5) Aktenstücke zu den Verhandl. des Reichstags 1881 p. 306.

S. 658). Nach obigen Methoden lassen sich in je 1 Liter Bie weisen: 0,25 Grm. Wermuthkraut, 4 Grm. ungetrocknetes Le lustre, 4 Grm. Menyanthes trifoliata, 1 Grm. Quassia, 4 Grm Colchici, 8 Grm. Cocculi indici, 1 Grm. Coloquintenmark, 5 Grm rinde (0,05 Grm. Salicin), 0,00002 Grm. Strychnin, 0,0005 Gr Daturin oder Hyoscyamin, 5 Grm. Cnicus benedictus, 4 Grm Centaureum, 5 Grm. Cortex Mezerei, 0,25 Grm. Capsicu 0,25 Grm. Aloë, 6 Grm. Enzianwurzel, 0,003 Grm. Pikrin fast alle genannten Hopfensurrogate ist es bewiesen, dass Gährung eingeleitet wird, der Würze zugesetzt werden dass ihre Zersetzung während der Gährung eintritt, oder i barkeit beeinträchtigt wäre.

Sassafrasholz wurde in einer Bierbrauerei g H. Vogel[1]) dürfte dasselbe lediglich als Klärun sehen sein.

F. Clausnizer[2]) bespricht die Glycerinbe Bier. Auf Grund seiner Versuche empfiehlt er fol 50 Kubikcentim. werden auf dem Wasserbad in einer ten Schale erwärmt, sobald die Kohlensäure entwiche gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup eingedampft u etwa 10 Grm. grobgepulvertem Marmor unter öft Zertheilen der sich bildenden Klümpchen vollend Masse klingend hart ist. Dann wird die Schale Inhalt zum Pulver zerrieben und ein abgewogene bis $^3/_4$) im Extractionsapparat mit 20 Kubikcenti 90 Proc. 4 bis 6 Stunden lang extrahirt. Den etwa 15 Kubikcentim. betragend, versetzt man 25 Kubikcentim. wasserfreiem Aether; nach ein des entstandenen Niederschlags wird durch ein wogenes Kölbchen abfiltrirt und Niederschla freiem Alkohol-Aether (2 : 3) ausgewaschen. befreit man im schiefliegenden Kölbchen Wasserbad langsam von Aether und Alkoho bleibende Glycerin in leicht bedeckten K getrocknet, bis in 2 Stunden eine Gewic höchstens 2 Milligrm. stattfindet. In l noch nöthig werden, die Aschenbestimmu Zu diesem Zweck wird das Glycerin r die Lösung mit den stets in geringer M in Wasser unlöslichen Theilchen in eine getrocknet und verascht. Es wurden gefunden:

1) Dingl. Journ. 241 p. 77.
2) Zeitschrift für analyt. Chemie 18

und [illegible] Landestheilen															
" Schleswig-Holstein															
" Hannover	508														
" Westfalen	1759	21	[illegible]												[illegible]
" Hessen-Nassau	550	23	266,77[illegible]												[illegible]
" Rheinland	1516	17	495,958	[illegible]											[illegible]
" Hohenzollern	221	1	21,063	—	—										,00
Preussen	8593	1183	2.958,243	152,362	227	2275	12,[illegible]								[illegible],19
Sachsen	720	164	513,448	8	597	200	731								0,04
51 Hessen	305	26	174,339	—	—	534	1	—	—						0,00
* Mecklenburg	489	128	53,067	59	—	—	125	25	125	28[illegible]					0,09
Thüringen	1182	178	340,000	22	—	21	58	—	135	1,612,668	1[illegible]				0,01
Oldenburg	111	9	18,897	—	—	—	14	—	4	97,157	76,0[illegible]			[illegible]	0,02
Braunschweig	88	28	59,748	22	—	7	48	9	32	274,483	234,284	11		8	0,03
Anhalt	76	35	36,855	2	48	—	205	18	118	208,618	154,228	48	52	[illegible],7	0,16
Summe deutscher Staaten	11564	1751	4,154,597	152,475	872	3037	13,795	1669	2886	21,136,031	17,491,696	38	62	20,4	0,09

Stand der Bierbrauereien Oesterreich-Ungarns, deren Produktion und Steuererträgniss im Jahre (1. September 1878 bis 31. August) 1880.

	Gesammtzahl der in der Erzeugungsperiode 1879 bis 1880 im Betriebe gestandenen Bierbrauereien	Davon erzeugten Oberzeug	Davon erzeugten Unterzeug	Davon erzeugten Ober- und Unterzeug	Bier-Produktion Hektoliter	Biersteuer für 1880 (Brutto-Ertrag) Gulden
Im Reichsrathe vertreten						
Niederösterreich . . .	98	.	98	.	2,274,691	6,146,183
Oberösterreich	255	.	255	.	679,182	1,271,390
Salzburg	60	.	60	.	249,718	479,020
Böhmen	864	1	863	.	4,807,534	8,398,204
Mähren	188	.	188	.	940,106	1,688,198
Schlesien	51	.	51	.	216,892	384,240
Galizien	202	62	111	29	467,947	876,160
Bukowina	8	.	8	.	38,638	75,607
Steiermark	77	.	77	.	507,174	1,065,166
Kärnten	106	3	85	18	103,856	204,422
Krain	9	.	9	.	30,510	65,374
Küstenland	2	.	2	.	1,238	2,726
Tyrol und Vorarlberg . .	153	.	153	.	212,740	421,680
Zusammen	2073	66	1960	47	10,530,226	21,078,370
Ungarn mit Siebenbürgen	114	4	107	3	398,613	807,311
Croatien und Slavonien .	15	.	13	2	14,141	24,333
Militärgrenze	13	.	13	.	14,398	48,035
Summe	2215	70	2093	52	10,957,378	21,958,049
1879	2297	—	—	—	11,180,681	—

Die Bierproduktion Nordamerikas beträgt nach dem Comitéberichte der Brauerversammlung zu Chicago

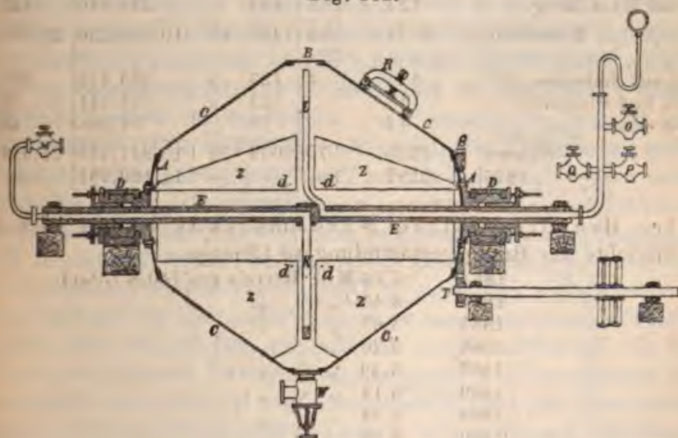
1863	1,76	Mill. Barrels (zu 140,8 Liter)
1864	3,45	„ „
1865	3,65	„ „
1866	6,20	„ „
1867	6,29	„ „
1868	6,14	„ „
1869	6,34	„ „
1870	6,57	„ „
1871	7,74	„ „
1872	8,65	„ „
1873	9,63	„ „
1874	9,60	„ „
1875	9,45	„ „
1876	9,90	„ „
1877	9,81	„ „
1878	10,24	„ „
1879	11,10	„ „
1880	13,34	„ „

D. *Spiritusfabrikation.*

Als Kochapparat verwenden Gebr. Sachsenberg in Rosslau a. E. (*D. R. P. Nr. 11,262) einen aus starkem Kesselblech gefertigten Behälter, dessen seitlich oder von oben eingeführtes Zuführungsrohr unten in einem mit Schlitzen versehenen Gehäuse steckt. Ein dasselbe umfassender schmiedeiserner Ring ist durch Hebel nach unten zu verschieben, so dass durch die in dem Ringe festgenieteten Stifte die Schlitze gereinigt werden können. Ausserdem hat der Ring noch den Zweck, beim Austreiben der gekochten Masse durch Verkleinern der Schlitze auch den tiefer stehenden Rückstand der gekochten Masse zum Austritt zu zwingen. Durch diese Construktion wird eine Tiefstellung des Apparates ermöglicht, so dass die Kartoffelwaschmaschine unmittelbar in die Mündung des Kochers arbeiten kann. Ist dieser gefüllt und geschlossen, so lässt man Dampf eintreten. Nach beendetem Kochen schliesst man diese Dampfzuführung und treibt mittels einer zweiten Dampfleitung die gekochte Masse durch die engen Schlitze und das Zuführungsrohr in den Maischapparat.

Der rotirende Dämpfer von A. Nöhring in Martowasar, Ungarn (*D. R. P. Nr. 13,115), ist in Fig. 181 dargestellt. Mit dem Eisenblechmantel sind die beiden Böden *A* mittels der Zarge *B* durch

Fig. 181.



die schräg liegenden Blechtafeln *C* verbunden. Die Stoffbüchsen *D* der hohen Welle *E* bilden zugleich die Zapfen des Dämpfers, welche in entsprechenden Lagern ruhen. Durch Ventil *M* und das in die Welle eingeschraubte Rohr *K* wird Dampf in die Füllmasse eingeführt. Ferner kann von *O* aus Dampf mittels des Rohres *L*, durch Hahn *P* Wasser in den Dämpfer eingelassen werden, während das Ventil *Q* dazu dient, die etwa überschüssigen Dämpfe abzulassen. Mittels der Stirnräder *T* und

S wird der Dämpfer in Umdrehung versetzt; die Füllung desselben geschieht durch das Mannloch R. Im Dämpfer sind 6 Stück Schaufeln Z von 10 Millim. starkem Eisenblech, auf jeder Hälfte des Dämpfers drei, gleichmässig vertheilt, mit eisernen Winkeln an die Wandungen des Dämpfers angeschraubt; vom Punkt d einer jeden Schaufel, im rechten Winkel abgehend nach den Wandungen des Dämpfers hinführend, sind eiserne Spannstangen angebracht. Sämmtliche Schaufeln Z stehen in der Mitte des Dämpfers so weit von einander entfernt und lassen eine solche Oeffnung, dass bei der Drehung des Dämpfers die beiden Rohre K und L nicht berührt werden. Ist die Füllmasse im Dämpfer zum Ablassen reif, so wird der Dämpfer mit dem Ablassventil W nach unten zum Stehen gebracht. Der durch das Rohr K in die Füllmasse einströmende Dampf wird durch das Ventil M abgesperrt. Das Ventil O wird geöffnet, wodurch ein Dampfdruck von oben auf die Füllmasse entsteht; an der Oeffnung des Ablassventiles W wird ein Rohr, welches die Verbindung mit dem Verzuckerungsgefäss herstellt, mittels Bajonnetverschlusses angebracht und nach Oeffnen des Ventiles W die Füllmasse ausgeblasen.

L. Heyer in Mikultschütz bei Zabrze (*D. R. P. Nr. 12,374) bringt unter die Kartoffeldämpfer einen Stärkesammler an.

Das Dämpfen der Kartoffeln nach dem Henze'schen Verfahren mit der Vorrichtung von Paucksch (Jahresb. 1880 S. 663) bespricht H. Paucksch[1]). Zu einem damit ausgeführten Maischversuche wurden 1750 Kilogrm. Kartoffeln gebraucht, welche nach der Reimann'schen Waage 16,8 Proc. Stärke enthielten und 60 Kilogrm. Grünmalz. Nachdem die Kartoffeln in den Dämpfapparat gebracht, und der letztere geschlossen war, wurde der am oberen Theile des Dämpfers befindliche Lufthahn geöffnet und während 10 Minuten durch das unten an der Spitze befindliche Ventil Dampf eingeführt; nach Verlauf dieser 10 Minuten wurde dieses untere Dampfeinlassventil abgesperrt, der Condensationswasserablasshahn ganz geöffnet, und durch das kreisförmige Rohr im oberen Theile des Dämpfers Dampf eingelassen. Nach 35 Minuten war die Spannung im Dämpfer auf 3 Atm. gestiegen, etwa 400 Liter Condensationswasser waren abgelaufen, und wurden unmittelbar hierauf die Kartoffeln binnen 25 Minuten ausgeblasen. Als Maischapparat benutzte man den Universalmaischapparat (Jahresb. 1880 S. 665), in welchem mit 200 Liter Maischwasser und Malz vor dem Beginne des Ausblasens der Kartoffeln eine Malzmilch hergestellt war. Die Analyse der Versuchsstation lautet: Saccharometeranzeige 22,7 Proc. 100 Grm. Maische enthielten:

97,2 Grm.	Flüssigkeit	zu 21,7	Proc.	Zucker	= 21,092	Grm. Zuckerwerth
2,8 „	Rückstand	„ 11,0	„	„	= 0,308	„ „
100,0 Grm.	Maische enthielten also				21,400	Grm. Zuckerwerth.

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 294.

Demnach sind von 100 Theilen eingemaischter Stärke unaufgeschlossen: 1,44 Theile.

Bei einem zweiten Versuche wurden 1650 Kilogrm. Kartoffeln von 17,6 Proc. Stärkegehalt mit 82,5 Kilogrm. Grünmalz und 224 Liter Maischwasser verarbeitet. Nach dem Einfüllen der Kartoffeln und nach erfolgtem Verschliessen des Dämpfers wurde nur durch das ringförmige Rohr von oben Dampf in den Apparat gelassen, und der Condensationswasserhahn geöffnet. Nach 47 Minuten war die Spannung im Dämpfer auf 3 Atm. gestiegen, es waren etwa 440 Liter Condensationswasser abgelaufen und Dampf begann mit dem Reste des Condensationswassers auszutreten. Die Kartoffeln waren gar und wurden binnen 20 Minuten in den Universalmaischapparat geblasen. Die Analyse seitens der Versuchsstation lautet wie folgt: Saccharometeranzeige 24 Proc. 100 Grm. Maische enthalten:

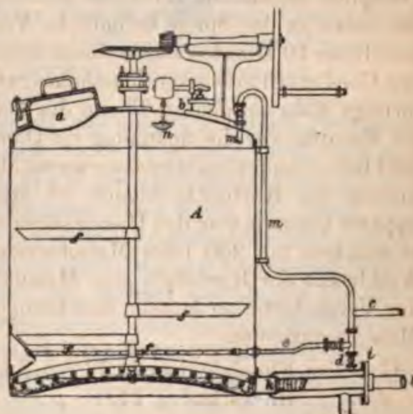
97,35 Grm.	Flüssigkeit zu	21 Proc. Zucker	= 20,44 Grm.	Zuckerwerth
2,65 „	Rückstand „	6,7 „ „	= 0,18 „	„
100,00 Grm.	Maische enthalten also		20,62 Grm.	Zuckerwerth,

mithin sind von 100 Theilen eingemaischter Stärke ungelöst: 0,87 Theile.

In beiden Fällen war die Aufschliessung der eingemaischten Stärke demnach eine ganz vorzügliche.

M. und E. E. Wolff in Dresden (*D. R. P. Nr. 12,041) machen weitere Mittheilungen über die Verarbeitung von Mais (vergl. Jahresb. 1880 S. 678). Der Mais wird unter 2maligem Wasserwechsel 36 Stunden gequellt, dann in 12 Centim. hoher Schicht auf einer Horde so lange der Einwirkung von 28° warmem Wasserdampf ausgesetzt, wobei es alle 2 Stunden gewendet wird, bis es in etwa 40 Stunden in Grünmalz übergeführt ist. Soll das Maismalz für Brauereizwecke verwendet werden, so wird es bei 37 bis 38° getrocknet, dann bei 80° gedarrt, während es für Brennereizwecke als Grünmalz verwendet wird. Das Einmaischen des Maisschrotes geschieht in dem mit Rührer *f* versehenen Kessel *A* (Fig. 182), in welchen für Brauereizwecke je 100 Kilogrm. Schrot mit 260 Kilogrm. Wasser von 75° durch das Mannloch *a* eingetragen werden. Der Dampf strömt von der Hauptleitung *c* aus durch das Rohr *d* ein, um ein Verstopfen der Läutervorrichtung *g* zu verhüten, sowie durch das kreisförmige Rohr *e* ein. Mannloch *a* und Sicherheitsventile *b* bleiben dabei offen.

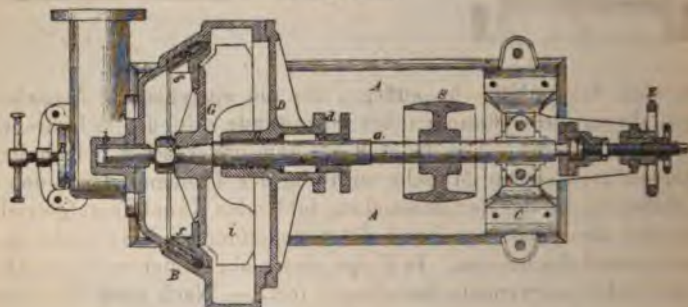
Fig. 182.



Nach beendetem Kochen wird die Maische durch Zuleitung von Wasser auf 72° abgekühlt, Mannloch und Ventile werden geschlossen und die Dünnmaische durch Siebrohr *g* mittels Dampfdruck in den Maischkessel geblasen. Das Siebrohr ist mit der Flansche *i* ausziehbar, bei *k* durch conisch eingeschliffene Metallkränze abgedichtet und dient als Läuterapparat. Durch *l* wird die Dickmaische in den Maischkessel geleitet. Durch Brause *n* strömt nach erfolgter Abläuterung Wasser in den Apparat. Nachdem diese zweite Maische unter Dampfzuführung durch *d*, *e* und *m* eine Stunde lang einem Ueberdruck von 1 Atm. ausgesetzt war, wird sie zur vorhandenen Gerstenmalzmaische in den Maischkessel geblasen. — Reis soll ebenso gemälzt und aufgeschlossen werden.

C. G. Bohm in Fredersdorf (*D. R. P. Nr. 12,335) hat die Mahlflächen seines Maisentschälapparates in der aus Fig. 183 und 184 ersichtlichen Weise verbessert. Auf der Grundplatte *A* ist das Gehäuse *B* des Apparates und der Lagerbock *C* für die Betriebswelle *a* mit Riemenscheibe *S* festgeschraubt. Diese Welle liegt in dem Gehäuse

Fig. 183.



B in einer Büchse *b* und in dem Deckel *D* in einer Büchse *c*, wird aber hier noch durch eine Stopfbüchse *d* abgedichtet. Das Stellzeug *E* dient zum Hin- und Herschieben der Welle *a*, um die Mahlflächen einzustellen. Der Kegel *G*, welcher die kammerförmig gestaltete Hartgussmantelfläche *f* trägt, hat jetzt 12 Eintritts- und Austrittskammern. In einigen Fällen kommt es darauf an, dass der Apparat eine bedeutendere Pumpkraft als gewöhnlich besitzt, und sind für diesen Zweck Centrifugalpumpenflügel *i* am Kegel *G* angeordnet. Im Innern des Gehäuses *B* ist die Fläche, gegen welche die Hartgussmahlfläche *f* arbeitet, gleichfalls mit einem solchen Ring *m* ausgestattet. Zur Reinigung des Apparates kann man die Deckel *D* und *R* abnehmen.

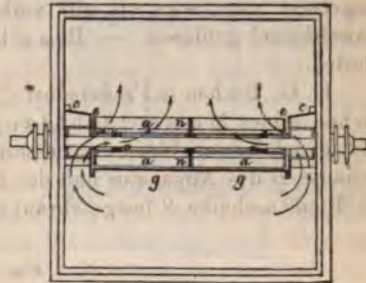
J. E. Christoph in Nisky (*D. R. P. Nr. 12,230) hat seinen Universalzerkleinerungs-Maisch- und Kühlapparat (vgl. Jahresb. 1880 S. 665) dahin geändert, dass die 12 Messer der

Trommel a, wie aus dem Grundriss Fig. 185 zu ersehen, von der Mittelscheibe n, den Endscheiben e und den dreilappigen Armkreuzen v getragen, so gestellt sind, dass sie die Schaufeln eines Centrifugalpumpenrades bilden. Das Gehäuse hierzu bildet von oben die schon früher angegebene Kühlflasche und unten die neuen Einsatzwände g und c, auf

Fig. 184.



Fig. 185.



welche sich die Kühlflasche auflegt, um die eingeblasene Maische zu zwingen, durch die Oeffnungen der Stirnwände e in die sich drehende Trommel einzutreten. Die dadurch auf dem unverändert beibehaltenen Reibekissen zerkleinerte Maische wird von der Trommel durch den von der Kühlflasche mit der Bottichwandung bildenden Kanal hinaufgetrieben, bis sie oben überfliesst, um durch die Seitenöffnungen bei e wieder in die Messertrommel einzutreten. In Folge dieser abgeänderten Construktion fällt der früher verwendete Steinfänger fort. — Nach einer Mittheilung von Wissmann[1]) hat sich dieser Apparat praktisch bewährt.

Bei dem Maischapparat von J. H. Johnson in London (*D. R. P. Nr. 13,020) kann man in die hohlen Wellen und Rührer Dampf oder Kühlwasser einleiten[2]). — J. Hampel in Dresden (*D. R. P. Nr. 12,320) hat seinen Maisch- und Kühlapparat verbessert. Das im Dämpfer gekochte Material wird durch Dampf von dem Rohr u (Fig. 186 u. 187 S. 810) aus in das Gehäuse a getrieben, wobei die Masse durch die Mühle x, v und w zerkleinert wird. Die Abkühlung erfolgt durch das im Gehäuse a kreisende Wasser und durch den Luftsauger z. Das Mischrad k treibt die Massen über die Kühlflächen und mischt sie innig mit dem Malz. Jeder Flügel des Gehäuses a hat eine Scheidewand und ist mit demselben so verbunden, dass das Wasser in jedem Flügel auf- und ab- und dieselben der Reihe nach durchläuft.

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 3 und 128.
2) Dingl. Journ. 241 p. *276.

Durch das Rohr *d* wird kaltes Wasser in das Gehäuse geleitet, welches durch den Hahn d_1 abfliesst. Die verzuckerte Maische wird durch den Hahn *e* abgelassen. Die Thermometer *t* zeigen die Wärme der Maische

Fig. 186.

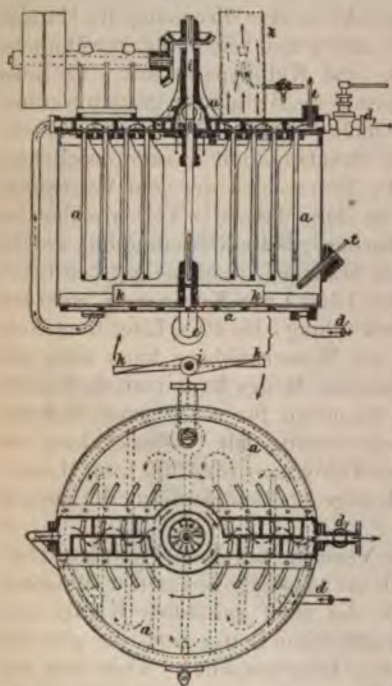


Fig. 187.



und des Kühlwassers an. Die Maischmühle besteht aus dem halbkugelförmigen Gehäuse *x*, der gelochten Platte *w* und dem Flügelmesser *v*, welches an der Welle *i* befestigt ist und von derselben mit bewegt wird[1]). — Der Apparat wird gelobt[2]). — O. Hentschel in Grimma (*D. R. P. Nr. 12,363) empfiehlt einen Vacuumapparat zum Heben der Malzmilch.

M. Delbrück[3]) bespricht die neueren Maisch- und Kühlapparate. Bei guten combinirten Maisch- und Kühlapparaten kann man, wenn einigermaassen Wasser vorhanden ist, die Abkühlung von der Maischtemperatur auf die Gährtemperatur bequem in einer Stunde vollenden. Rechnen wir zu dieser einen Stunde noch hinzu eine halbe Stunde für das Ausblasen, eine halbe Stunde für das Verzuckern und Entleeren, so ist der Vormaischbottig für jede Maischung im Ganzen 2 Stunden besetzt. Von diesen 2 Stunden stehen uns $1^1/_2$ Stunden zur Verfügung (abzuziehen ist nämlich die Zeit des Ausblasens) um den Henze neu zu beschicken und zu dämpfen. Diese Zeit reicht gerade aus, so dass die Kartoffeln gerade fertig gedämpft sind, wenn der Vormaischbottig wieder frei ist zum Ausblasen. Hiernach braucht man also für eine Maischung 2 Stunden, so dass 3 Maischungen in 6 Stunden fertig gestellt werden können. Es ist nur für die Anfangsmaische 1 Stunde

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 370.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 127 und 128.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 124.

wasser läuft, dass die Temperatur nicht über 30° steigt, welche Temperatur dann beizubehalten ist.

Holdefleiss[1]) untersuchte die Zumaischung von Roggenfuttermehl zu Kartoffeln (vgl. Jahresb. 1880 S. 686). Nach diesen Versuchen hat es sich in der That als ein lohnendes Verfahren erwiesen, Roggenfuttermehl zusammen mit Kartoffeln zu vermaischen, und zwar in der Weise, dass dasselbe im Henze mit den Kartoffeln gedämpft wird.

Nach dem Verfahren zur Spiritusfabrikation aus Kartoffeln unter Anwendung von Salzsäure von G. Wassmus in Berlin (D. R. P. Nr. 13,637) kommen die Kartoffeln in einen Dämpfer, worauf man Dampf einführt. Sobald aus dem Condensationswasserhahn starker Dampf strömt, wird dieser und der Dampfhahn geschlossen und die erforderliche Menge verdünnte Salzsäure eingeführt. Nun lässt man Dampf einströmen, bringt auf 3 Atm., kühlt die verzuckerte Maische, neutralisirt mit Soda und behandelt wie gewöhnlich. — In ähnlicher Weise will Porion in Wardrecques (Engl. P. 1880 Nr. 2736) die stärkehaltigen Stoffe mit einer schwefelsäurefreien Salzsäure verzuckern und mit einer sulfatfreien Soda neutralisiren, um den Futterwerth der Rückstände nicht durch Natriumsulfat zu beeinträchtigen. — J. M. Gaan in Liverpool (Engl. Pat. 1880 Nr. 512) will Maismehl mit Schwefelsäure verzuckern, dann zur Vergährung Hefe und als Hefenahrung phosphorsaures, kohlensaures und kieselsaures Kalium, weinsaures Ammonium und schwefelsaures Eisen zusetzen.

Verwendung von Mais. Nach F. Camus in Paris (D. R. P. Nr. 11,501) werden 100 Kilogrm. Maiskörner mit 2 Kilogrm. doppeltschwefligsaurem Natrium oder einer entsprechenden Menge derselben Calciumverbindung gemischt, dann wird so viel warmes Wasser zugegeben, dass die Körner eben bedeckt sind und unter zeitweiligem Umarbeiten einen Tag bei 50° oder 4 bis 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur quellen gelassen. Nun säuert man mit Salzsäure oder Schwefelsäure an, so dass Schwefligsäure innerhalb der Körner frei wird. Dann lässt man die Körner durch Walzen oder Mühlsteine gehen und verwendet das mittels Wasser durch ein Sieb getriebene Mehl zur Herstellung von Stärke oder Spiritus. — Um den hohen Fettgehalt des Mais, welcher für die Anwendung desselben zu Brennereizwecken nachtheilig ist (vergl. Jahresber. 1880 S. 678) zu verringern, will C. de Leeuw[2]) die 24 Stunden in Wasser eingeweichten und dann gröblich zerstossenen Maiskörner in einer Salzlösung von 1,116 spec. Gewicht bringen, auf welcher die fettreichsten Theile schwimmen. Bei einem derartigen Versuche setzten sich 91,2 Proc. der zerstossenen Körner zu Boden, 8,8 Proc. waren an die Oberfläche gestiegen, deren Zusammensetzung folgende war:

---

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 74.
2) Laborat. agricole de Hasselt; Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 223.

	Schwere	Leichte
Wasser	11,42	8,14
Proteïnstoffe	7,10	10,10
Fett	2,33	19,07
Aschenbestandtheile	2,86	13,30
Stickstofffreie extractive Stoffe, mit Ausschluss der Stärke	7,34	6,34
Stärke	67,57	37,54
Cellulose	1,38	5,48
	100,00	100,00

Durch Ausscheidung der Antheile, welche leichter als 1,116 sind, erhält man demnach ein weniger Fett, aber mehr Stärke enthaltendes Maischgut.

W. Delbrück[1]) bespricht den Vorschlag von Riebe (Jahresb. 1880 S. 677) den Mais geschroten zu verwenden im Gegensatz zum Dämpfen von Mais im ganzen Korn. Während man bisher die Ausbeute vom Maischraum bei Mais auf 9 und $9^1/_3$ Proc. veranschlagte, stellte Riebe bedeutend höhere Erträge in Aussicht, die von vornherein nicht als sehr wahrscheinlich gelten konnten. Es ist nun durch Märcker eine ausführliche Untersuchung über diesen Gegenstand in Trotha angestellt (Jahresb. 1880 S. 678), und diese Untersuchung hat das bemerkenswerthe Resultat ergeben, dass allerdings sehr hohe Erträge erzielt werden. Da nur noch wenig Hollefreund'sche Apparate existiren, so wurde vorgeschlagen, den nach Riebe geschrotenen Mais im Vormaischbottig mit dem nöthigen Malz einzuteigen und darauf bis auf 62° zu erwärmen. Alsdann wird die halbverzuckerte Maische durch eine einzuschaltende Pumpverbindung in den Henze gepumpt dort in gewohnter Weise gedämpft und dann abgeblasen. Der bei entsprechenden Versuchen in Biesdorf verwendete Henze'sche Dämpfer ist mit einer Leinhaase'schen Dampfschlange versehen; es wird mit einem Druck von 3 bis 3,5 Atmosphären 1,5 Stunden gedämpft. Bei Mais im ganzen Korn sind folgende Aufschliessungen erzielt: von 100 Theilen eingemaischter Stärke blieben unaufgelöst 4,1 und 5,1 Theile. Delbrück hatte weiter Gelegenheit eine Maische aus ganzem Korn zu untersuchen, welche in dem Bohm'schen Dämpf-, Maisch- und Kühlapparat verarbeitet war, der dem Hollefreund ähnlich ist, und welcher mit einem Bohm'schen Zerkleinerungsapparat verbunden ist. Bei diesem Verfahren zeigte sich, dass von 100 Theilen Stärkemehl nur 3,6 Theile unaufgeschlossen geblieben waren; das ist also eine ausserordentlich gute Aufschliessung. Dann sind einige Analysen für die Arbeit mit dem neuen Paucksch'schen Henze ausgeführt. Hier blieben von 100 Theilen Stärke unaufgeschlossen 2,5 bis 3,9, im Durchschnitt 3,2. In einer auf dem gewöhnlichen Henze bereiteten Maische waren nur 1,8 Proc. unaufgeschlossen. Man hatte nun in Biesdorf mit dem Henze immer 4 bis 5 Proc. unaufgeschlossen, dagegen nach Riebe in derselben Brennerei und von demselben Mais nur 3,4. In diesem einzelnen Falle

[1]) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 136.

würde also Riebe einen kleinen Vorzug haben. Nun ist noch angeführt worden, dass die Riebe'schen Maismaischen eine ganz besondere Vergährungsfähigkeit besässen. Die Vergährungsfähigkeit von Maischen hängt davon ab, wieviel Nichtzucker in der süssen Maische vorhanden ist. Wenn eine Kartoffelmaische 24 bis 25° Saccharometer zeigt, so ist der wirkliche Zuckergehalt nur 21 bis 22 Proc., das Fehlende ist Nichtzucker. Märcker hat einen bestimmten Ausdruck hierfür eingeführt, er bezeichnet den Antheil reinen Zuckers in 100 Theilen Saccharometer als „Quotienten"; wenn z. B. von 100 Theilen Saccharometer 90 Theile Zucker sind, so hat die Maische den Reinheitsquotienten 90. Jemehr wirklicher Zuckergehalt und Saccharometeranzeige zusammenfallen, desto vergährbarer ist eine Maische. Delbrück hat Folgendes gefunden: die erwähnte Maische, nach Bohm bereitet, hatte den Quotienten 96,9, der Henze in Biesdorf lieferte 95,5 und 96,3, der Henze-Paucksch 94,3, 95,1, 96,1; geschroten nach Riebe 95 und 94,3. Zwei Zahlen sind hier absichtlich ausgelassen; die eine erhielt man von einer eingesendeten Maische mit dem Reinheitsquotient von 91,4; die zweite Zahl bezieht sich auf eine Maische nach Paucksch-Henze, und stellt sich auf 88. Es sind dies nicht ohne Zufall diejenigen beiden Maischen, welche am besten aufgeschlossen sind; die Maische nach Paucksch hatte nämlich 2,5 Proc. unaufgeschlossen, die andere 1,8. Diese beiden Maischen, besonders die am besten aufgeschlossene, hatten eine dunkelbraune Farbe. Daraus geht hervor, dass, wenn man die Aufschliessung der Stärke durch langes Dämpfen fördert, dadurch allerdings die Saccharometeranzeige zunimmt, dass aber andererseits die Reinheit der Maische abnimmt, dass also die Maischen, welche lange gedämpft, gut aufgeschlossen, braun gefärbt sind, nicht so gut vergähren, wie andere, welche weniger gedämpft sind. In Biesdorf legt man grossen Werth darauf, dass die Maismaische durchaus nicht einen dunklen Ton habe; wenn auch hier und da ein Körnchen nicht ganz aufgeschlossen erscheint, so achtet man es doch für besser, wenn die Maische einen gewissen angenehmen gelben Ton behält; für die Fütterung ist das auch nicht zu verachten. Die Vergährungen waren folgende: von 100 Theilen Stärke unvergohren 7,7, 7,5, 9,2; f. d. Kilogramm Stärke wurde gezogen 56,4. Alkoholgehalte in dem Filtrat der vergohrenen Maische wurden folgende erzielt: 10,7, 10,8, 11,1, d. i. der Alkoholgehalt in dem Filtrat der vergohrenen Maische, während von den Maismaischen, welche nach dem üblichen Verfahren im Henze ungeschroten gedämpft sind, bequem Alkoholgehalte bis zu 11 Proc. erzielt werden können. Trotzdem hat man doch nicht die Resultate vom Maischraum, die von Riebe angegeben werden. Dieses erklärt sich daraus, dass die Maischen nach Riebe offenbar dünnflüssiger sind und weniger Träber zu enthalten scheinen, während die im ganzen Korn gedämpften Maischen dicker und träberreicher erscheinen. Der im ganzen Korn verarbeitete Mais enthält dem Volumen nach mehr Träber; die Maiskeime schwellen beim Dämpfen auf, saugen sich voll Wasser, und lassen, da sie viel Fett enthalten, einmal voll-

gesogen, andere Stoffe bei niedrigerer Temperatur nicht hinein. Es scheint, dass um den Raum, den die Maiskeime einnehmen, die Maische wirklich mehr Träber enthält. Dieses weist darauf hin, dass man nicht immer aus der Trockensubstanz der Träber, welche in der Maische vorhanden sind, auf das Volumen schliessen darf, welches die Träber einnehmen. Delbrück glaubt, dass an wirklichen Erträgen nach dem Riebe'schen Verfahren höhere Zahlen f. d. Kilogramm Stärke nicht erzielt werden, dass man aber vom Maischraum nach Riebe höhere Erträge erzielen kann, wenn sie auch die bisherigen nicht sehr wesentlich übertreffen. Das Einteigen, das Ueberpumpen nach dem Henze ist langweilig, es erfordert Röhren, die gereinigt werden müssen, und es ist nicht immer geglückt, die Maische nach Riebe gut zu vergähren. Man suchte deswegen das Einteigen auszuschalten, und ist zu dem Ende auf einen älteren Vorschlag von Knauer zurückgegangen, der schon vor 4 bis 5 Jahren nicht geschrotenen sondern gebrochenen Mais verarbeitet hat. Das grobe Schrot wurde nicht im Vormaischbottig eingeteigt, sondern sofort in den Henze gegeben. Da zeigte sich, dass man ohne Rührwerk und ohne Malzzusatz — wie ihn Riebe verlangt — eine sehr gute Dämpfung des grob geschrotenen Mais ausführen kann. Die Aufschliessung des so verarbeiteten Materials ist zweifellos eine sehr gute, und man kann auf diese Weise im gewöhnlichen Henze beliebige Concentrationen herstellen, bis zu 24° Saccharometer. Trotzdem mit diesen Maischen, die ohne Malz im Henze bereitet sind, gute Resultate, und etwas bessere, als man sie mit ganzen Körnern erreicht, erzielt werden, glaubt Delbrück doch das alte Verfahren vorziehen zu müssen, es ist zu bequem, den Mais im ganzen Korn direkt in den Henze geben zu können. Er hat ferner die feste Ueberzeugung, dass der Spiritus von Mais im Grossen und Ganzen, sobald nur ein rationelles Verfahren bei der Bearbeitung eingeschlagen wird, dieselbe Qualität besitzt wie der Kartoffelspiritus, dass aber beim Mais ebenso wie bei der Kartoffel ein hässlich schmeckendes Produkt erzeugt werden kann; in der einen Brennerei hat der Spiritus einen total anderen Geschmack wie in der anderen. Wir müssen dahin streben, unbedingt ein Produkt zu erzielen, welches einen möglichst reinen Geschmack hat, und dabei kommt es darauf an, dass der Mais beim Dämpfen keine dunkelbraune Farbe erhält, und dass er nicht während des Kochens an den Wänden sich ansetzt, denn in diesem Falle wird man immer verbrannten Mais haben, und dann schmeckt allerdings der Spiritus danach. — W. Adam[1]) beschreibt das alte Verfahren der Verarbeitung von Mais (vgl. S. 807).

Die Rübenbrennerei[2]) (vgl. Jahresb. 1880 S. 691) dehnt sich in Frankreich immer mehr aus. — H. Briem[3]) empfiehlt hierfür zur Saftgewinnung namentlich die continuirliche Presse von Dujardin.

---

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 42.
2) Journ. de fabr. de sucre 1881 Nr. 1.
3) Wiener landwirthsch. Zeit. 1881 Nr. 71.

Derselbe[1]) **empfiehlt** dem Rübensaft soviel Schwefelsäure zuzusetzen, bis **derselbe einen Gehalt** an freier Säure entspr. 0,10 bis 0,17 Schwefelsäureanhydrid enthält.

Dari. Nach M. C. de Leeuw[2]) wird Dari, der Samen des **Sorghum Tartaricum** (wohl zu unterscheiden von dem ihm zwar nahverwandten, dennoch sehr verschiedenen Sorghum vulgare aus Italien und dem Süden von Frankreich, identisch mit Dhurrha oder Guineakorn) schon seit mehreren Jahren wegen des verhältnissmässig geringen Preises und hohen Stärkegehaltes in den belgischen Genever-Brennereien verwendet. Besonders aber hat sich die Anwendung seit dem Herbst des vorigen Jahres sehr bedeutend gesteigert. Das Sorghum Tartaricum wird meistens aus Aegypten, Syrien und Süd-Afrika eingeführt. Der Preis wechselt zwischen 15 und 19 Francs für 100 Kilogrm. Auch in England, wo es in den Handel unter dem Namen Dara, Dari, Doura vorkommt, ist es schon seit längerer Zeit allgemein bekannt, wird aber beinah ausschliesslich als Vogelfutter benutzt. In Irland und Schottland findet es auch in den Brennereien Verwendung. Der Dari aus Aegypten hat schwarzbraune, ziemlich starke Hülsen, während der Dari aus Syrien weisse Samenhülsen hat und die Körner kleiner sind. Die Farbe des Dari aus Süd-Afrika dagegen fällt mehr ins Graue (vgl. S. 723). Die Analyse von Proben des ägyptischen und syrischen Dari ergaben folgende Zusammensetzung:

	ägyptisch	syrisch
Wasser	10,05	9,97
Stickstoffhaltige Substanz	7,05	9,88
Fett	6,11	3,52
Stickstofffreie Extractstoffe	74,20	72,22
Rohfaser	0,97	1,63
Asche	1,62	2,78
	100,00	100,00

Eine Probe des Dari aus Süd-Afrika (Zanzibar) enthielt 66,69 Proc. Stärke. Eine Probe von gemälztem syrischen Dari hatte die folgende Zusammensetzung:

Wasser	8,04
Stickstoffhaltige Substanzen	10,31
Fett	4,42
Stickstofffreie Extractstoffe	73,32
Rohfaser	1,77
Asche	2,14
	100,00

Ausserdem wurden noch die Hülsen des ägyptischen Dari untersucht, um ihren Werth als Futtermittel zu bestimmen. Die Analyse ergab:

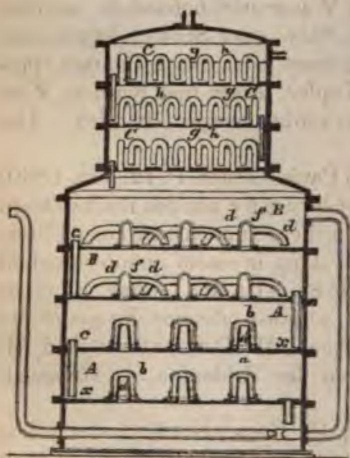
1) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. 26.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 416.

Wasser	5,65
Stickstoffsubstanz	3,91
Fett	0,95
Stickstofffreie Extractstoffe ohne Stärke	25,58
Stärke	30,13
Rohfaser	25,80
Asche	7,98
	100,00

Dommerich[1]) empfiehlt die Verwendung von Cichorienwurzel, frisch oder getrocknet in der Spiritusfabrikation. — E. S. Dangivillé in Paris (*D. R. P. Nr. 11,836) die der mittels Säuren in Glycose übergeführten Holzmasse.

Der continuirliche Maischdestillirapparat von H. Schulz in Ratibor (*D. R. P. Nr. 13,106) enthält als wesentlichen Bestandtheil von aussen nach innen terrassenförmig abfallende, centrale Gallerien zu je einem oder mehreren Paaren, im Entwickelungsraum sowohl, wie im Rectificator zum Aufenthalt der Maische, während des Destillirprocesses. Nach einem weiteren Vorschlage desselben (*D. R. P. Nr. 14,034) wird durch eigenthümlich construirte Kochräume bezweckt, die Maische bei möglichst grosser Abdampfoberfläche gut zu durchkochen. Der Boden des Kochraumes A (Fig. 188) ist mit drei Schlitzen und Aufsätzen $a a^1$ versehen, über welche entsprechende Kappen b, die durch kleine Träger gehalten werden, gesetzt sind. Die Ablassrohre $c x$ ragen doppelt so weit in den Kochraum hinein, als die Entfernung zwischen Kappen und Boden beträgt. Der Dampf dringt durch die Schlitze a unter die Kappen b und geht durch die Maische in den nächsten Kochraum. Der Boden des Kochraums B hat drei fest überdeckte Schlitze f; der Dampf strömt durch die seitlich angebrachten Rohre d.

Fig. 188.



Im Kochraum C zwingen Scheidewände h, welche die halbe Höhe des Kochraumes einnehmen, die Maische einen langen Weg in jeder Abtheilung zu machen. Die Maische wird gekocht, indem aus den schwanenhalsförmigen Röhren g, welche direkt im Boden und deren Ausgangsöffnungen unter der Maische stehen, der Dampf dieselbe durchströmt.

Zur Herstellung von Feinsprit direkt aus der Maische werden nach A. Deininger (D. R. P. Nr. 12,340) die aus der Recti-

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 419.

ficationscolonne bekannter Apparate entweichenden Spiritusdämpfe in einen Apparat geleitet, welcher zum Theil mit Chlorcalcium, zum Theil mit geglühter Kohle beschickt ist. — A. Cords (D. R. P. Nr. 13,786) veränderte den dazu vorgeschlagenen Apparat. — R. Pictet empfiehlt zu gleichem Zweck die Destillation im Vacuum und Verdichtung der Alkoholdämpfe mit Eismaschinen.

Zur Entgeistigung Alkohol haltiger Luft aus Elutionsgefässen u. dgl. mischt M. Pauly (*D. R. P. Nr. 13,305) in Mühlberg die fragliche Luft mit Wasserdampf und kühlt das Gemisch.

Verfahren zum Klären und Altmachen von Spirituosen. A. L. Wood in Boston (D. R. P. Nr. 12,338) will zu diesem Zweck in die Weingeist haltigen Getränke heisse Luft einführen.

Die Herstellung der Kohle für die Filtration des Rohspiritus wird besprochen [1]. — Zur Raffinirung von Spiritus will S. Rössler in Troppau (D. R. P. Nr. 13,607) die Spiritusdämpfe durch Fette hindurchleiten. — Nach L. Naudin und J. Schneider in Paris (D. R. P. Nr. 13,944) wird der Alkohol, um ihn vom übeln Geschmack und Geruch zu befreien mit Wasserstoff behandelt, welcher in demselben aus Zink oder Eisen und Salz- oder Schwefelsäure, aus Kalium oder Natrium oder deren Amalgamen oder durch Contact eines der folgenden Metallpaare: Zink und Kupfer, Eisen und Kupfer, Zink und Blei, Eisen und Blei, Zink und Quecksilber hergestellt wird. Das Verfahren wird gelobt [2].

L. Paulus und P. Guéroult in Paris (Oester. P. 12. Jan. 1880) wollen zur Herstellung von Darrschlempe aus den Rückständen der Fruchtbrennereien und Bierbrauereien diese zunächst in einer Filterpresse möglichst von Wasser befreien und dann in einem ununterbrochen arbeitenden Darrapparate trocknen (S. 788). (Da die Lösung oft mehr Nährstoffe enthält, als die festen Massen, so muss offenbar die gesammte Schlempe eingetrocknet werden.) — Auch M. Delbrück und M. Märcker [3]) empfehlen das Eintrocknen der Schlempe. — Melassenschlempe s. Abfall.

Untersuchungsmethoden. F. Soxhlet [4]) findet, dass durch Behandlung von Stärke unter Hochdruck, mit Wasser allein, kein Zucker gebildet wird. Die von J. Munk und M. Stumpf (Jahresb. 1880 S. 894) beobachtete Verzuckerung durch überhitztes Wasser, ist auf die Wirkung freier Säure zurückzuführen, welche letztere immer, häufig in sehr beträchtlicher Menge (bis zu 0,42 Proc. als Schwefelsäure oder 0,77 Proc. als Milchsäure berechnet), in der Kartoffel- und Weizenstärke des Handels enthalten ist. Man wird dem

1) Oesterr. Brennereizeit. 1881 Nr. 18.
2) Bullet. de la Soc. chim. 36 p. 273; Bullet. de la Soc. industr. de Rouen 1881 p. 291.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 p. 132.
4) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1881 p. 177.

verschiedenen Gehalt an Säure (bei Kartoffel- oder Weizenstärke) und Alkali (bei Reis- und Maisstärke) auch bei Versuchen über die Verzuckerung von Diastase Rechnung tragen müssen, nachdem Kjeldahl gezeigt hat, dass erstaunlich kleine Mengen einer Säure ihre Wirkung in dieser Hinsicht äussern. Das zuletzt Hervorgehobene liefert auch den Schlüssel zu den räthselhaften und sich vielfach widersprechenden Versuchen von M. Baswitz, (Jahresb. 1879 S. 872) welche die Wirkung der Kohlensäure auf Diastase betreffen. Reis- und Maisstärke liefern mit Diastase behandelt, ohne Anwendung von Kohlensäure, deshalb nur Spuren von Zucker, weil sie stark alkalisch reagiren; denn geringe Mengen freien Alkalis heben bekanntlich die Wirkung der Diastase, sowie auch die aller anderen chemischen Fermente auf; im Kohlensäurestrome findet Verzuckerung statt, weil nach bewirkter Bildung von Bicarbonat die überschüssige Kohlensäure der Flüssigkeit schwach saure Reaction verleiht.

Bei der Untersuchung gebrannter Wasser, besonders des 44 bis 52 Vol.-Proc. Weingeist enthaltenden Kirschen- und Zwetschgenwassers, ist nach J. Nessler[1]) der qualitative Nachweis von Kalk keineswegs hinreichend, ein gebranntes Wasser als nicht echt zu bezeichnen, da beim Destilliren auf freiem Feuer leicht auch nichtflüchtige Stoffe übergerissen werden und die Gefässe mit Kalk haltigem Wasser gespült sein können. Ferner findet eine sogen. Läuterung in unseren wichtigsten Gegenden für gebrannte Wasser — Kinzig- und Renchthal — ganz allgemein statt. Der sogen. Rohbrand (das erste Destillat) wird mit bald grösseren, bald kleineren Mengen vergohrener Früchte gemischt und nochmals gebrannt, d. i. geläutert. Ob mehr oder weniger oder auch kein Wasser zu dem geläuterten Produkt gegossen wird, hängt von der Beschaffenheit der zuletzt ablaufenden Flüssigkeit ab; ist diese rein schmeckend und klar, so destillirt man oft so weit, bis das ganze Destillat die richtige Stärke hat. Ist Gefahr vorhanden, dass durch den Nachlauf das Getränk verschlechtert wird, so entfernt man das erste Destillat und stellt den richtigen Grad der Stärke durch Zusatz von Wasser her. Viele Brenner geben in allen Fällen dem Wasserzusatz den Vorzug vor der Verwendung des Nachlaufes. Der grössere oder geringere Werth der aus Früchten gebrannten Wasser ist eben in erster Linie durch mehr oder weniger Fruchtgeschmack bedingt. Das bei dem sogen. Rohbrand erhaltene Destillat hat mehr Fruchtgeschmack als das zweite Destillat, wenn bei letzterem nicht wieder vergohrene Früchte zugesetzt werden; es ist aber oft etwas scharf und nicht hinreichend reinschmeckend, weshalb man vorzieht, dasselbe nochmals zu destilliren, vorher aber besonders gute, vergohrene Früchte zuzusetzen, um den Fruchtgeschmack zu erhöhen. Der hier erforderliche Zusatz von Wasser ist nicht als Verfälschung zu bezeichnen; diese beginnt erst da, wo durch Zusatz von Zucker vor der Gährung oder von Weingeist die Menge des aus den

1) Archiv d. Pharm. 219 p. 161.

ten zu erhaltenden Branntweines vergrössert wird. Wie viel von n Wasser enthaltenen Kalke im Branntwein gelöst bleibt, hängt er Beschaffenheit des Wassers und dem Säuregehalt des Brannt- ab. 40 untersuchte Proben hatten einen Gehalt von 0,02 bis Proc. freier Säure, die meisten aber nur 0,03 bis 0,05 Proc. Das Verfahren, Branntweine auf riechende Stoffe zu prüfen, besteht ntlich darin, wenige Tropfen derselben zwischen den Händen zu ben. Bringt man etwa 5 Centim. breite und 25 Centim. lange n Filtrirpapier mit dem unteren Ende in die zu prüfenden geisti- lüssigkeiten und lässt den oberen Theil des Papieres über das hinausragen, so verdunstet der Weingeist der im Papier hinauf- den Flüssigkeit und die riechenden Stoffe werden concentrirt. In Weise lässt sich sowohl der Fusel des Weingeistes, als der spe- e Geruch der gebrannten Wasser weit besser erkennen, als bei bigen Verfahren. — Uebergiesst man etwa 10 Grm. geschmolzenes, örniges Chlorcalcium in einem Becherglas mit einer kleinen Menge twein und bedeckt das Gefäss mit einer Glasplatte, so kann man kurzer Zeit den specifischen Geruch der zu prüfenden Flüssigkeit ut erkennen, weil der Weingeist sich mit dem Chlorcalcium ver- n hat. Werden echte, aus Früchten gebrannte Wasser so lange wa 60° eingedampft, bis der Weingeist verdunstet ist, so zeigen urückbleibenden Flüssigkeiten den specifischen Geruch der ver- ten Früchte; es ist dies ganz besonders bei gutem Zwetschgen- in hohem Grade der Fall. Zuweilen bemerkt man beim Oeffnen asche eines gebrannten Wassers und beim Eindampfen des letzteren sehr unangenehmen Geruch, während beim Kosten schlechte schaften nicht hervortreten. Dieser meist von Anwendung fauler te herrührende schlechte Geruch macht den Branntwein unbrauch- st aber kein Beweis von Verfälschung. Echtes Kirschwasser wird Guajactinctur meist blau gefärbt, in Folge seines Gehaltes an r aus den Destillirgefässen und an Blausäure. Bei der Unter- ng von i. J. 1880 in Oberkirch ausgestellten 29 Proben Kirsch- und 40 Proben sonstiger gebrannter Wasser wurde folgender t an essigsaurem Kupfer gefunden:

Proben	Kein	Spuren	Im Liter Milligramm		
			unter 5	5 bis 9	10 bis 15
	Zahl der Proben				
wasser	4	4	9	9	3
hgenwasser	—	2	2	—	—
beerwasser	5	3	3	—	—
eerwasser	1	4	2	—	—
erwasser	1	—	3	—	—
oldergeist	3	—	1	—	—
ranntwein	—	3	1	—	1
branntwein	1	1	1	—	—
esterbranntwein	—	—	1	—	—
wein von Bierabgang	1	—	—	—	—

Blausäure ist in allen Kirschwassern enthalten; echtes Kirschwasser soll daher mit frischer Guajacholztinctur unmittelbar oder nach Zusatz von etwas Kupfer blau werden. Bei 2 Zwetschgenwassern trat die Guajacreaction ebenfalls, aber nur sehr schwach auf. Alle übrigen in Oberkirch geprüften Branntweine waren frei von Blausäure, wurden also mit Guajacholz auch nach Zusatz von Kupfer nicht blau. — Dagegen ist Vogelbeerbranntwein (von Sorbus aucuparia) ziemlich reich an Blausäure.

Zur Nachweisung von Fuselöl in Spiritus mischt A. Jorissen[1]) 10 Kubikcentim. desselben mit 10 Tropfen Anilin und 2 bis 3 Tropfen Salzsäure, worauf bei Gegenwart von nur 2 Tropfen Amylalkohol in 100 Kubikcentim. Spiritus das Gemisch schön roth wird. — D. Vitali[2]) hat gefunden, dass die Pettenkofer'sche Reaction auch ohne Zuckerzusatz eintritt, wenn man zu einer Lösung von Gallensäuren in Schwefelsäure Amyalkohohl fügt. Um diese Reaction zur Nachweisung des Amylalkohols in Spiritus zu benutzen, schlägt er nun vor, den Spiritus nach dem Verdünnen mit Wasser durch Chloroform auszuschütteln, das Chloroform an der Luft verdunsten zu lassen, hierauf etwas Alkohol auf den Rückstand des Chloroforms zu giessen und diesem eine Lösung von Ochsengalle in Schwefelsäure zuzusetzen. Bei Anwesenheit von Amylalkohol tritt Rothfärbung ein. In Gegenwart von Zucker und ätherischen Oelen ist diese Reaction nicht brauchbar.

Nach H. Hager[3]) wird die Erkennung des Fuselöles im Spiritus durch den Geruch wohl immer die beste bleiben. Zu diesem Zweck wird der Weingeist, wenn er über 60 Proc. Alkohol enthält, mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt, damit Fliesspapier benetzt und, nachdem im Verlaufe einer halben Stunde der Weingeist verdunstet ist, das Papier der Prüfung durch den Geruch unterworfen. Will man den Geruch besser und länger binden, so versetzt man den schwachen Weingeist mit etwa $^1/_{10}$ seines Volums reinen Glycerins, den mehr als 60procentigen Weingeist mit gleichviel Wasser und etwas Glycerin und nässt mit der Mischung einige Stücke Filtrirpapier. Wenn der Weingeist abgedunstet ist, was in 20 bis 40 Minuten geschehen sein wird, prüft man durch den Geruch. Ist das Fuselöl nur in geringen Spuren vertreten, so ist der Geruch in folgender Weise zu concentriren. In ein 17 bis 20 Centim. langes, etwa 1,5 Centim. weites und an beiden Enden offenes Glasrohr schiebt man eine Rolle aus einem 15 bis 18 Centim. langen und 8 bis 10 Centim. breiten Stück starken Filtrirpapieres, so dass die Enden der Rolle etwa 1 Centim. von der Glasrohröffnung entfernt sind, füllt das Rohr mit der Mischung aus Weingeist, Wasser und Glycerin, lässt diese sofort wieder ablaufen, legt das Rohr wagrecht und prüft

1) Bullet. de l'Academ. de Belgiq. 50 p. 108.
2) L'Orosi 3 p. 401; Pharm. Centralh. 1881 p. 81.
3) Pharm. Centralh. 1881 p. *265.

nach 1 bis 2 Tagen den Geruch, indem man mittels der Nase Luft durch das Rohr ansaugt. Enthält der Spiritus flüchtige Oele, so versetzt man 50 Kubikcentim. desselben mit 5 Grm. Glycerin und unterwirft ihn aus einem Glaskolben in der Wärme des Wasserbades der Destillation, vermischt den Destillationsrückstand mit einem gleichen Volum Wasser und filtrirt durch ein vorher genässtes Filter. Auf diese Weise wird im Filtrat nur eine Spur des ätherischen Oeles verbleiben. Das Filtrat wird, wenn es keinen Fuselölgeruch erkennen lässt, mit $^1/_4$ Volum reinem Weingeist vermischt und damit in einem Glasrohre die Papierrolle getränkt. Der Fuselölgeruch überwiegt in den meisten Fällen den Geruch nur in Spuren anwesender ätherischer Oele. Zur quantitativen Bestimmung des Fuselöles in Spiritus empfiehlt Hager die Destillation aus dem Wasserbade. Ein etwa 200 Kubikcentim. fassender Glaskolben mit einem 5 bis 7 Millim. weiten Dampfableitungsrohre wird so in ein Wassergefäss gesetzt, dass der Bauch ganz unter dem Deckel steht und nur ein Stück des Halses, mittels eines durchschnittenen Korkes in dem Deckel befestigt, herausragt. Das Dampfableitungsrohr geht zuerst ein Stück senkrecht in die Höhe und biegt dann scharf unter einem Winkel von 45° nach unten. Die Höhe des über dem Wasserbade wirklich herausragenden Theiles (Kolbenhals und senkrechter Theil des Dampfleitungsrohres) soll etwa 19 Centim. betragen. Bei Spiritus mit weniger als 70 Proc. Weingeistgehalt bleibt Wasser neben Fuselöl im Rückstande. Will man die Ausschüttelung mit Aether umgehen, so fängt man von dem Spiritus das zuerst übergehende Viertel auf und mischt es dem Destillationsrückstande zu, die Destillation fortsetzend. Wäre der wässerige Rückstand ein zu grosser, so ist die Ausschüttelung mit Aether nicht zu umgehen. Die Aetherlösung wird destillirt und ist gegen den Schluss dieser Destillation die Temperatur des Wasserbades bis auf 60° zu steigern. Die Länge des aus dem Wasserbade hervorragenden Theiles des Apparates kann hier bis zu 10 Centim. ausgedehnt werden. Enthält der Spiritus ätherische Oele, so ist er auf einen Gehalt bis zu 70 Proc. mit Wasser zu verdünnen und mit 4 bis 5 Proc. Glycerin zu versetzen. Der Destillationsrückstand wird mit etwa 20 Proc. seiner Menge 45procentigen Weingeistes gemischt und nach halbtägigem Beiseitestehen durch ein mit Wasser genässtes Filter gegossen, um das ätherische Oel zu trennen oder doch bis auf einen Rückhalt von geringen Spuren abzuscheiden. In einem Falle waren 6 Grm. ätherisches Oel in einem glycerinhaltigen Rückstande von etwa 16 Grm. Es wurde derselbe mit 3,5 Grm. 45procentigem Weingeiste durchschüttelt um die Lösung des Fuselöles im Glycerin zu sichern, dann einen Tag bei Seite gestellt und nun das oben aufschwimmende Oel durch Aufgiessen und Abgiessen von Aether vollständig weggenommen. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit dem fünffachen Volum 95procentigen Weingeistes vermischt und nochmals der Destillation, wie oben angegeben, unterworfen. Der Rückstand enthielt kaum noch Spuren flüchtigen Oeles und das Fuselöl wurde nun mit Aether ausgeschüttelt und

Blausäure ist in allen Kirschwassern enthal...
soll daher mit frischer Guajacholztinctur unmitt...
von etwas Kupfer blau werden. Bei 2 Zwe...
Guajacreaction ebenfalls, aber nur sehr schwa...
Oberkirch geprüften Branntweine waren frei ...
mit Guajacholz auch nach Zusatz von Kup...
ist Vogelbeerbranntwein (von Sorbus au...
Blausäure.

Zur Nachweisung von Fu... Jorissen[1]) 10 Kubikcentim. dess... 2 bis 3 Tropfen Salzsäure, worauf be... Amylalkohol in 100 Kubikcentim. ... wird. — D. Vitali[2]) hat gefunden ... auch ohne Zuckerzusatz eintritt, w... säuren in Schwefelsäure Amylalk... Nachweisung des Amylalkohols ... vor, den Spiritus nach dem V... auszuschütteln, das Chlorof... hierauf etwas Alkohol auf ... und diesem eine Lösung v... Bei Anwesenheit von Am... wart von Zucker und brauchbar.

Nach H. Hager[3] ... durch den Geruch wo... wird der Weingeist. ... gleichen Volum Wa... dem im Verlaufe ei... Papier der Prüfu... Geruch besser u... geist mit etwa ... centigen Wein... mit der Misc... gedunstet i... durch den ... so ist der 20 Centi... Glasroh... und 8 ... Enden ... füllt ... lässt

... sammelt. Ein
... on der Glycerin,
... Flüssigkeit besteht
... Rauminhaltes zu
... zitzel hinzuzugeben,
... Rohre, Spitze nach
... zur Schmelzung des
... Becherglases und der
... Wachs nimmt das äthe-
... altet eine starre Masse,
... en kann und welche ab-
... durch ihr Mehrgewicht
... lässt. Wäre der Destilla-
... Zucker, Schleime, so ist er
... in einem tarirten Becher-
... rohr geschlossen ist, der
... Orte zu überlassen, bis

... dnung betreffend die Rein-
... uselöl (in Schweden) sollen
... Wasserbade destillirt werden, wobei
... das Kölbchen hindurchgesaugt
... 2 verbundenen Proberöhrchen.
... Schwefelsäure enthält, bestehende
... mit den 5 Kubikcentim. reiner
... hens gemischt, soll dann keine
... mit 0.1 Proc. Amylalkohol ver-
... Raumtheilen reiner Schwefel-
... Minuten lang im Wasserbade er-

... thylalkohol denaturirten
... Cazeneuve und S. Cotton[4]
... welches von reinem Alkohol nur
... zum Denaturiren verwendeten
...

... bespricht eingehend die Branntwein-
... steuerung im deutschen Zoll-
... sowie die Lage der Spiritusindustrie

... 1881 p. 458.
... 2.
... 1881 p. 17, 70, 157, 214 und 361.
... zur Beförderung des Gewerbfleisses 1881

...triebe gewesenen Branntweinbrennereien und Einnahme aus der ...steuerung in dem innerhalb der Zolllinie liegenden Gebiete des ...chs (mit Ausnahme von Bayern, Württemberg und Baden) für das Etatsjahr 1879/80.

Verwaltungsbezirke	Anzahl der im Laufe des Etatsjahres 1879/80 im Betriebe gewesenen Brennereien	Von den in Spalte 2 aufgeführten Brennereien haben der Zahl nach hauptsächlich verarbeitet: mehlige Stoffe: landwirthschaftliche Brennereien	andere Brennereien	Melasse	Branntweinsteuer Brutto-Einnahme Mark
Preussen.					
Prov. Ostpreussen	377	147	230	—	2,134,402
„ Westpreussen	242	3	238	1	3,524,096
„ Brandenburg	597	35	562	—	8,614,961
„ Pommern	337	5	332	—	3,934,150
„ Posen	404	8	395	—	7,322,440
„ Schlesien	974	125	846	3	7,941,258
„ Sachsen	371	30	322	18	5,295,428
„ Schlesw.-Holstein	74	12	62	—	675,724
„ Hannover	409	73	334	2	3,097,437
„ Westfalen	674	83	579	—	1,991,387
„ Hessen-Nassau	428	190	152	—	545,493
„ Rheinland	1721	193	495	—	1,618,167
Hohenzollernsche Lande	494	208	200	—	3026
Summe Preussen	7102	1112	4747	24	46,697,969
Sachsen	657	270	383	—	3,484,295
Hessen	369	150	26	—	302,387
Mecklenburg	44	—	44	—	486,911
Thüringen	77	50	27	—	220,372
Oldenburg	40	4	36	—	231,363
Braunschweig	35	2	30	3	553,379
Anhalt	41	1	35	5	1,175,780
Elsass-Lothringen	19,317	73	7	—	246,371
Ueberh. im Etatsjahr 1879/80	27,682	1662	5335	32	53,398,827
Dagegen im Etatsjahr 1878/79	31,645	1766	5311	30	54,616,727

Von den zahlreichen Brennereien der Steuergemeinschaft sind diejenigen, welche Wein, Weintreber und Obst brennen, zur Zeit für die Spiritusbrennerei von ganz untergeordneter Bedeutung; sie stellen überhaupt keinen Spiritus, sondern nur Trinkbranntwein her, und zwar vorzugsweise für den Bedarf ihres eigenen Haushalts oder bestenfalls der von ihnen selbst betriebenen Schänken. In Elsass-Lothringen waren im Etatsjahr 1879/80 ungefähr 19,200 solcher Brennereien im Betriebe, in der preussischen Rheinprovinz etwas mehr als 1000 und in geringer Zahl finden sich noch solche Brennereien im Grossherzogthum Hessen, in Hessen-Nassau, Westfalen und in Hohenzollern. Der Steuerertrag der Gesammtheit aller dieser Brennereien ist sehr unerheblich, er war im Jahre 1879/80 nicht viel grösser als 0,5 Proc. der Gesammteinnahme an Branntweinsteuer. Auch die grösste Zahl der Kornbrennereien bereitet keinen

Spiritus, sondern Trinkbranntwein, den sie selbst ausschänken. Bei den Kartoffelbrennereien dagegen ist das Verhältniss ein anderes, nur das Produkt der ganz kleinen Brennereien dieser Art gelangt manchmal nicht weiter in den Handel, sondern wird von dem Brennereibesitzer oder im Auftrage desselben als Branntwein verschänkt. Die Spiritusproduktion der Steuergemeinschaft lässt sich bekanntlich nicht unmittelbar zahlenmässig angeben; es liegen nur angenäherte Schätzungswerthe vor. An dem Gesammtbruttoertrag der Branntweinsteuer betheiligten sich im Etatsjahr 1879/80 die Getreidebrennereien mit 19,2 Proc., die Kartoffelbrennereien mit 75,6 Proc., die Melassebrennereien mit 5,2 Proc., und insbesondere betrug der Steuerertrag aller Hefenfabriken 13,6 Proc. der Gesammtsteuereinnahme. Bei Zugrundelegung gewisser Annahmen würde sich danach die Gesammtproduktion an Spiritus, welche Löwenherz für 1879/80 auf 3,100,000 bis 3,200,000 Hektoliter absoluten Alkohols abschätzt, in folgender Weise vertheilen: Auf die Kartoffelbrennereien würden 82 Proc., auf die Kornbrennereien 12 Proc. und auf die Melassebrennereien 6 Proc. der Gesammtproduktion entfallen, und die Spiritusproduktion der mit Hefenfabriken verbundenen Brennereien würde insbesondere 7,3 Proc. der Gesammtproduktion ausmachen.

Produktion, Einfuhr, Ausfuhr und Verbrauch an Branntwein im Reichssteuergebiet.
(Für 1872 und 1873 ohne Elsass-Lothringen.)

Etatsjahr	Geschätzter Werth der im Reichssteuergebiete producirten Branntweinmengen	Summe des im Reichssteuergebiete producirten und des dahin eingeführten Branntweins	Es verbleiben als im Reichssteuergebiet verbraucht oder von dort ohne Erlangung der Rückvergütung ausgeführt: im Ganzen	Es verbleiben …: auf den Kopf	Darunter sind unter Erlangung der Steuerrückvergütung zu technischen Zwecken verwendet worden
	In 100 Hektol. absol. Alkohol (100 Proc.)			Liter abs. Alkohol	In 100 Hektoliter abs. Alk.
1872	26,226	26,931	24,247	7,8	76
1873	29,781	30,146	24,896	7,9	72
1874	33,284	33,736	28,526	8,6	47
1875	33,870	34,373	30,375	9,0	57
1876	31,681	32,193	28,247	8,3	76
1877/78	31,291	31,721	26,156	7,6	103
1878/79	32,757	33,193	27,688	7,9	102
1879/80	31,777	32,261	26,202	7,4	117

Nach den Zusammenstellungen ist die Anzahl und die Produktion der nicht landwirthschaftlichen Getreidebrennereien, wie auch der Hefefabriken, seit 1872 in fast stetigem Wachsthum begriffen. Die Anzahl und die Produktion der sogenannten „landwirthschaftlichen“ (zur Maischraumsteuer mit 25 Pf. für je 22,9 Liter Maischraum veranlagten) Kartoffelbrennereien ist dagegen in auffallend schneller Abnahme begriffen. Eine Abnahme der Anzahl und der Produktion derjenigen kleineren Kartoffelbrennereien, welche nicht zu den landwirthschaftlichen gehören, ist nicht nachweisbar. Wenn die gesammte Produktion aller im Reichssteuergebiet vorhandenen Brennereien und die von diesen insgesammt aufgekommene Branntweinsteuer in Betracht gezogen wird, so ergiebt sich, dass der auf je 1 Hektoliter absoluten Alkohol (100 Proc.) durchschnittlich entfallende Steuerbetrag merklich grösser ist als die bei der Ausfuhr oder der Verwendung zu gewerblichen Zwecken gewährte Steuerrück-

vergütung. Der Branntweinverbrauch des Reichssteuergebiets übersteigt nach Löwenherz den Englands und Hollands in sehr erheblicher Weise, und es wäre deshalb besonders erwünscht, über die Art dieses Verbrauchs genauere Feststellungen zu erhalten.

In Frankreich wurden im Betriebsjahre 1865/66 etwa 1,010,000 Hektoliter absoluter Alkohol aus Wein hergestellt, im Jahre 1870/71 nur noch 562,000 Hektoliter, im Jahre 1871/72 687,000 Hektoliter, im Jahre 1878/79 noch 172,000 Hektoliter, im Jahre 1879/80 endlich nur noch 13,000 Hektoliter, während auf der anderen Seite in demselben Zeitraum die Branntweinproduktion aus Rüben und besonders aus mehlhaltigen Stoffen sehr zugenommen hat:

Produktion von Branntwein		in der Betriebsperiode 1878/79 Hektoliter absoluten Alkohols	in der Betriebsperiode 1879/80 Hektoliter absoluten Alkohols
In gewerbsmässig betriebenen Brennereien, welche verarbeiten	Wein	83,409	4,929
	Mehlhaltige Stoffe	233,847	385,784
	Rüben	379,178	313,565
	Melasse	718,532	709,925
	Verschiedene Stoffe	19,634	11,777
In Eigenbrennereien, welche verarbeiten	Wein	88,544	8,716
	Träber	55,448	10,812
Demnach Gesammtproduktion		1,578,592	1,445,508

Die Spiritusproduktion aus mehlhaltigen Stoffen (vorzugsweise Mais) ist von 234,000 Hektoliter auf 386,000 Hektoliter, also um nahezu $^3/_5$ ihres Betrages gestiegen; im Kalenderjahre 1876 wurden 101,000 Hektoliter, im Jahre 1877 wurden 163,000 Hektoliter, im Jahre 1878 endlich 180,000 Hektoliter absoluter Alkohol aus mehlhaltigen Stoffen hergestellt. Die Rüben- und Melassebrennerei ist in dem letzten Betriebsjahr zurückgegangen, sie hatte aber gerade im Vorjahre einen ganz ungewöhnlichen Aufschwung genommen. Es wurden nämlich hergestellt an Hektoliter absoluten Alkohols

im	aus Rüben	aus Melasse
Kalenderjahr 1877	273,000	643,000
Kalenderjahr 1879	332,000	643,000
Betriebsjahr 1878/79	379,000	719,000

Die Getränkesteuer beträgt für den Kopf der Bevölkerung:

	Wein	Bier	Branntwein	Zusammen
Deutsches Reich	0,17	1,13	1,06	2,56 Mark
Grossbritannien	0,96	4,67	12,42	18,5
Frankreich	6,58	0,43	1,26	8,47
Oesterreich	0,36	2,01	0,82	3,19
Russland	0,23	0,09	8,10	8,42

Bemerkenswerth ist das Ueberwiegen des Weines in Frankreich, des Branntweines in Grossbritannien und Russland [1]).

1) Schäffle, Steuerpolitik p. 415.

Milch, Butter und Käse.

Zur Conservirung von Milch wird nach E. Klebs in Prag (D. R. P. Nr. 12,206) die Milch bei 40 bis 50° in Vacuumapparaten auf etwa $^1/_5$ ihres Volumens eingedampft. Während der Verdampfung lässt man auf je 100 Liter Milch 1 bis 3 Liter einer Lösung von 50 Grm. benzoësaurem Magnesium in 1 Liter Wasser in den Vacuumapparat eintreten. — Nach E. Scherff in Wend. Buchholz (D. R. P. Nr. 15,341) werden die in gewöhnlicher Weise festverkorkten Milchflaschen mit einer zweiten Korklage an der Mündung engschliessend bedeckt und dann einem Dampfbade ausgesetzt. Bei der dann folgenden Abkühlung dringt die Milch zuerst durch die Korke durch, zieht sich dann aber zurück und saugt Luft nach. Nunmehr wird die obere Korkplatte abgenommen und der Zutritt von Pilzsporen durch sofortiges Ueberziehen der Mündung mit Paraffin verhindert.

Der Milchkühler von F. A. Mitzinger in Greiz (*D. R. P. Nr. 11,755) besteht aus zwei concentrisch in einander gesteckten, wagrechten Röhren. In dem dadurch gebildeten ringförmigem Raume sind zur besseren Vertheilung der Milch ausgezackte Bleche angebracht. — F. Zwingenberger in Hamburg (*D. R. P. Nr. 11,835) verwendet dagegen wieder einen Flächenkühler, der sich von dem Lawrence'schen wesentlich nur dadurch unterscheidet, dass das Wasserzuflussrohr zur leichteren Reinigung abschraubbar ist. — Nach Kirchner[1]) ist namentlich im Sommer bei dem holsteinischen Aufrahmeverfahren, gleichgültig ob in Holzbütten oder Blechsatten aufgeschüttet wird, das Vorkühlen der Milch unbedingt zu empfehlen, da auf diese Weise einerseits eine gleichmässige Abrahmezeit innegehalten werden kann, andererseits der Rahm und die Magermilch noch vollständig süss erhalten werden, Vortheile, die im Hinblick auf die Verwendung dieser Materialien zur Fabrikation feiner haltbarer Butter und guter Käse nicht hoch genug angeschlagen werden können.

Nach ausgedehnten Versuchen von W. Fleischmann und R. Sachtleben[2]) über das Becker'sche Aufrahmverfahren (Jahresb. 1880 S. 710) ist es wichtig, die erhitzte Milch möglichst rasch auf Temperaturen von mindestens 15° abzukühlen. Unterlässt man dies, so läuft die Milch Gefahr, rasch zu säuern. Dass die Durchführung dieses Verfahrens, besonders bei der Verarbeitung grösserer Milchmengen, recht umständlich ist, kann wohl nicht in Abrede gestellt werden, und die Erfahrung wird lehren müssen, ob wirklich Vortheile erzielt werden, welche nach allen Richtungen hin ein volles Aequivalent für den bei diesem Milchbehandlungsverfahren nöthigen Aufwand an Zeit, Mühe und Arbeitsleistung zu gewähren vermögen. Im grösseren Maassstabe ausgeführte Versuche ergaben einen mittleren Fettgehalt für die ganze

1) Milchzeit. 1881 p. 781.
2) Milchzeit. 1881 p. 340, 382, 353 und 397.

Milch von 3,2 Proc., für die Magermilch von 1,16, somit einen mittleren Ausrahmungsgrad von 68 Proc. (vgl. Jahresb. 1880 S. 708).

Nach den Versuchen von Storch[1] über die Butterbildung beim Buttern enthält die Butter um so mehr Kaseïnhydrat, je rascher die Butterbildung stattfand. Die Butterbildung beim Buttern wird durch ein Zusammenkleben (Agglutination) der mikroskopisch kleinen Milchkügelchen eingeleitet, aber dadurch vollendet, dass die kleinen Klumpen der zusammen klebenden Milchkügelchen durch Hülfe eines eigenthümlichen Stoffes, welcher sich während des Butterns bildet, dem Kaseïnhydrat, zusammengeleimt (koagglutinirt) werden. Dagegen hat der Uebergang der Milchkügelchen aus der flüssigen in die feste Form keine Bedeutung für die Butterbildung selbst. Entsprechende Versuche über süsse Butter ergaben z. B. folgende Resultate:

Behandlung des Rahms		Altmilchende Kühe		Frischmilchende Kühe			
		gekühlt	ungek.	gekühlt	ungek.		
	Eis	Bütten	Bütten	Bütten	Bütten	Wasser	Eis
100 Th. Butter enthalten:							
Fett	85,53	84,73	84,57	84,93	84,26	84,17	85,74
Kaseïnhydrat	4,49	5,20	3,72	8,08	10,87	4,53	6,80
Buttermilchsserum	9,98	10,07	11,71	6,99	4,87	9,04	7,46
Buttersalz	—	—	—	—	—	2,26	—
Für 100 Th. Fett enthielt die Butter:							
Kaseïnhydrat	5,25	6,14	4,40	9,51	12,91	5,38	7,93
Buttermilchsserum	11,67	11,88	13,85	8,23	5,77	10,75	8,70
Zusammen	16,92	18,02	18,25	17,74	18,68	16,13	16,63
100 Th. Kaseïnhydrat enthielten:							
Wasser	92,58	91,94	91,77	89,94	90,20	95,11	92,54
Asche	0,69	0,72	0,72	0,79	0,77	0,59	1,37
Kaseïn	6,73	7,34	7,51	9,27	9,03	4,30	6,09

Nach v. Arnim[2] haben Aufrahmsysteme, welche nicht eine unbedingt süsse, zu menschlichem Genuss geeignete Magermilch liefern, heute keine Berechtigung mehr. Unter den Vortheilen des Centrifugalverfahrens ist zu betonen, dass die Sicherheit der Fettausbeute eine weit grössere ist als bei jedem anderen Verfahren, dass dieselbe von Futter- und Lufttemperaturwechsel unabhängig ist, wenn nur die treibende Maschine regelmässig geht und die Vollmilch zwischen 32 und 40° hat, und dass „träge“ Milch, mit welcher der Eismeier so oft zu kämpfen hat, ein

1) Milchzeit. 1881 p. 589 und 606.
2) Milchzeit. 1881 p. 115.

Milch, Butter und Käse.

Zur Conservirung von Milch wird nach E.
D. R. P. Nr. 12.206 die Milch bei 40 bis 50° in Va
etwa ⅓ ihres Volumens eingedampft. Während der
man auf je 100 Liter Milch 1 bis 3 Liter einer l
benzoësaurem Magnesium in 1 Liter Wasser in
eintreten. — Nach E. Scherff in Wend. Buchho
werden die in gewöhnlicher Weise festverkorkte
zweiten Korklage an der Mündung engschli
einem Dampfbade ausgesetzt. Bei der dann
die Milch zuerst durch die Korke durch, z
und saugt Luft nach. Nunmehr wird die
und der Zutritt von Pilzsporen durch sofor
mit Paraffin verhindert.

Der Milchkühler von F. A. M
Nr. 11.755 besteht aus zwei concen
rechten Röhren. In dem dadurch g
zur besseren Vertheilung der Milch
F. Zwingenberger in Hamb
dagegen wieder einen Flächenküh
sehen wesentlich nur dadurch
zur leichteren Reinigung absch
namentlich im Sommer bei
gleichgültig ob in Holzbütte
Vorkühlen der Milch unbe
seits eine gleichmässige A
seits der Rahm und die M
Vortheile, die im Hinb
Fabrikation feiner hal
angeschlagen werden

Nach ausgedeh
R. Sachtleben[2]
(Jahresb. 1880 S. 7
auf Temperaturen
so läuft die Milch
dieses Verfahre
recht umständli
die Erfahrung
welche nach
diesem Mil
Arbeits
geführt

mit die
1 Proc.
Kilogrm. des
entspricht der in
68 Pf.; es verbleibt
enthaltenen 40 Grm.
Grm. Eiweissstoffe sind
freies Fleisch. Nehmen
n. rechnen wir 60 Pf. für
die 160 Grm., deren Werth
Es ist daher das Eiweiss
al billiger als im billigsten
hohen Preise von 10 Pf. be-

ergaben sich bei der Ernährung
ultate:

— Kohlehydrat)	2.2	bezieh.	2.2
	869	„	928
men im Koth	7.1	„	4.4
	83.7	„	78
	5.5	„	3.4
und Koth . .	89.1	„	81.4
	2.8	„	2.8

angegeben von K. W. Weissen-
und R. Amsinck in Ham-
den Vorschlag macht, in eine
papier einzuschlagen und dieses
richtet J. W. Seibel[3], er
papier auf die Butter unter dem

3.

…en, bis ihm von England die Bemerkung …heren Fläche der Butter kleine weisse …r herrührten, weshalb um Weg… nun durch entsprechende …ihrung gewesene Butter …n der inneren Seiten der …werden der Butter beförderte. …sich von den Stäben, oder es …wuchert der Staff bei längerem

…sses in Deutschland bespricht

…t des Labfermentes unter verschie…chtet A. Mayer[2]). Danach beträgt die …erinnung 39°. Zur Bestimmung der Menge …Milch 0,05, 0,10, 0,20, 0,30 Proc. Labextrakt …die Zeit zur Gerinnung beobachtet. Es wurden

[illegible]	Zeit bis zur Gerinnung	Produkt beider Grössen
[illegible]	146 Min.	7,3
[illegible]	72	7,2
[illegible]	34	6,8
[illegible]	22,5	6,75

…annte Satz von der umgekehrten Proportionalität von Lab…nd Gerinnungszeit wird dadurch bestätigt. Eine Abhängigkeit …ingerinnung von mechanischer Bewegung konnte nur in so fern …t werden, als die bewegte Milch einen rein flockig-käsigen Nieder…g von kleinem Volumen erzeugte, während in der Ruhe sich Gallerte …dete — ein Verhalten, das also genau an die Fibringerinnung des …ates unter verschiedenen Umständen erinnert. Hiermit ist zugleich …n Fingerzeig gegeben, dass man wahrscheinlich reineres Labkaseïn erhalten wird durch Coaguliren in der Bewegung und dass das trübe Serum hauptsächlich durch Fett, welches der Umgarnung durch die Gallerte entgangen ist, gebildet sein wird. Wie dies aber auch sein möge, in jedem Falle wirkt das Ferment gleich schnell, ob die Masse bewegt wird oder nicht, und man fürchtet in der Praxis die Bewegung nur, weil dabei ein bröckeliger fester Käse entstehen würde, eine wenigstens für die edleren Sorten keineswegs gewünschte Eigenschaft. Die Versuche über die Frage, ob während des in Rede stehenden Gerinnungsprocesses Wärme gebunden oder ausgegeben wird, ergaben bis zur beginnenden Gerinnung eine ganz regelmässige Abkühlung von 0,04 bis 0,06° in der Minute. Während der Gerinnung wird diese Abkühlung aufgehalten und selbst einen Augenblick in ihr Gegentheil verkehrt. Die Gesammtverzögerung

1) Milchzeit. 1881 p. 721.
2) Milchzeit. 1881 p. 17 und 82.

der Abkühlung ist ungefähr 1,1°. Dass die chemische Beschaffenheit der Milch mancherlei Einfluss auf deren Gerinnungsfähigkeit hat, ist seit lange bekannt. Verschiedene Sorten von Milch, von verschiedenen Thieren auch derselben Rasse herrührend, gerinnen verschieden rasch. Dasselbe ist der Fall mit Milch von einem und demselben Thiere zu verschiedenen Zeiten und wohl namentlich bei verschiedener Fütterung. Ja, einzelne Futtermittel sind als solche genannt worden, welche einen deutlich verzögernden oder beschleunigenden Einfluss auf die Milchgerinnung ausüben sollen. Die Versuche zeigten ferner, dass das Kaseïn beim Erhitzen in nahezu neutraler Lösung bei ungefähr 70° sich so verändert, dass es seine Gerinnbarkeit mehr oder weniger einbüsst. Die Berührung mit Luft hat keinen schädlichen Einfluss auf die Conservirungsfähigkeit des Labextraktes, wenn nur starke Lichtwirkungen vermieden werden. Die langsame Erhitzung des Labextraktes selbst bis zu 60° hat nicht geschadet; eine Wärme von 66° tödtet aber das Gährungsvermögen. Die Gerinnung der Milch durch Lab ist ein langsam verlaufender chemischer Process, welcher, auf eine gewisse Höhe angelangt, ein für unsere Sinne bemerkbares Resultat liefert, und zugleich ein solcher, bei welchem das ihn einleitende Ferment zum grössten Theil zerstört wird.

M. Herter[1]) zeigt, dass das Blauwerden der Milch nicht von einer Krankheit der Kühe, sondern von feuchtwarmer Luft im Aufbewahrungsraume abhängt. Es ist noch kein einziger Fall des Auftretens von blauer Milch bei den niederen Temperaturen des Eisverfahrens beobachtet. — Nach A. Hansen[2]) kann jede Milch blau werden, wenngleich die eine leichter als die andere. Die Milch wird nur vor der vollständigen Gerinnung blau. Licht und Wärme haben weniger Einfluss auf die Entwickelung dieser Pigmentbacterien; dagegen ist Sauerstoffzutritt unbedingt nöthig. Bedeckt man die Oberfläche blauer Milch mit einer Oelschicht, welche den Sauerstoff abhält, so geräth die Weiterentwickelung der blauen Flecke in Stillstand. Bei der mikroskopischen Untersuchung findet man in der Milch, welche anfängt blau zu werden, massenhaft bewegliche Stäbchenbacterien, welche sich rasch durch Theilung vermehren unter Bildung des Anilin ähnlichen blauen Farbstoffes. Die Bewegung wird bei diesem Theilungsprocess allmälig langsamer. In Cohn's Nährlösung schwillt das Ende der Stäbchen blasig an und endlich wird eine Spore abgetrennt, welche Sporen nach 5 bis 6 Tagen keimen. Während bei dieser Entwickelung keine blaue Farbe entsteht, bewirken diese Bacterien, sobald sie auf Milch gebracht werden, wieder Blaufärbung derselben. Auch auf Pflanzenschleim. Kartoffeln, Zuckerlösungen u. s. w. können diese Bacterien ohne Farbstoffbildung leben.

Eine eigenthümliche gelbe Milch beobachtete Nallino[3]). Die von einer anscheinend gesunden Kuh gelieferte Milch war gelblich und

1) Milchzeit. 1881 p. 28 und 74.
2) Beiträge zur Biologie der Pflanzen Bd. 3 Heft 2.
3) Milchzeit. 1881 p. 612.

schmeckte so schlecht, dass sie Niemand geniessen wollte. Bei der mikroskopischen Untersuchung fanden sich die Milchkörperchen (Fettkügelchen oder -Tröpfchen) verändert, so dass sie wie zerstückelt aussahen, farblose Krystallscheibchen mit Quer- und Längsriefen, nadelförmige Krystalle in mehr oder weniger dicke und zahlreiche Bündel vereinigt; Lymphzellen in gewisser Menge, und unter den beschriebenen Elementen zahlreiche Mikrokokken, 6 bis 15 Millim. lange, dünne Bacillen, 1 Millim. dicke, 2 Millim. lange Mikrobakterien in Reihen lang genug, um Zooglöen zu bilden, Torulen, gebildet aus Zellen, die jenen des Ormitium vini analog sind. Es war also nicht Vibrio xantogenus, welche die gelbe Milch erzeugte, sondern es waren wirkliche Formen oder besondere Arten von Bacillen. Die Zusammensetzung der alkalisch reagirenden Milch war folgende:

Wasser	84,80 Grm.
Käsestoff	5,98
Butterfett	2,90
Milchzucker	3,45
Eiweiss	0,47
	97,60

Airy[1]) bespricht die Uebertragung von Krankheitsstoffen durch die Milch. Durch Kochen der Milch scheinen dieselben unschädlich gemacht zu werden.

Beim Zergehenlassen verdorbener Butter bemerkte Kützing[2]), dass ein schwammartig, aus dünnen, seilartig gedrehten Fäden bestehendes Gebilde von brauner Farbe übrig blieb. Bei mikroskopischer Untersuchung zeigte es sich, dass die Fäden über und über mit kleinen Pilzsporen besetzt waren und dass jenes Gebilde ein bisher unentdeckt gebliebener Pilz ist. Kützing hat ihm den Namen Butterpilz (Hygrocrocis butyricula) gegeben. Die Fäden des Butterpilzes durchziehen die Buttermasse nach allen Seiten, machen dieselbe porös und erleichtern dadurch der Luft und dem Sauerstoff den Zutritt; letzterer verwandelt sich in Ozon und dieser bewirkt die Umwandlung und Zersetzung der Butterfette, macht, dass die Butter erst sauer und dann ranzig wird.

Milchuntersuchung. Ueber die Aufrahmung der Milch beim Transport hat H. v. Peter[3]) Versuche angestellt. Die mit der Bahn beförderten Milchgefässe wurden geöffnet, die obere Schicht wurde etwa 5 Centim. tief durchgerührt, davon Probe genommen, dann von der unteren Schicht mittels eines Hahnes am Boden des Gefässes und schliesslich nach dem Mischen der Schichten von dem Gemenge; beim 1. Versuch wurde die obere Schicht jedoch ohne Mischen abgeschöpft.

1) Industrie-Blätter 1881 p. 9.
2) Pharm. Centralh. 1881 p. 93.
3) Milchzeit. 1881 p. 177.

	Oben	Unten
1. Spec. Gewicht	1,0183	1,0327
Trockensubstanz	19,5	11,08
Fett	12,37	2,48
2. Spec. Gewicht	1,0243	1,0337
Trockensubstanz	13,72	10,64
Fett	4,98	2,32
3. Spec. Gewicht	1,0301	1,032[illegible]
Trockensubstanz	—	—
Fett	5,18	3,84
4. Spec. Gewicht	1,0321	1,03[illegible]
Trockensubstanz	13,28	11,94
Fett	4,42	3,2[illegible]
5. Trockensubstanz	14,61	12,[illegible]
Fett	6,2	2,[illegible]

Bei der Probenahme ist daher gute Durchmis-
Specifisches Gewicht und Fettg
schwanken nach Schmöger[1]) erheblich (Jahre-
Milch der 45 Kühe zählenden Proskauer Herde
von 5 Jahren:

	Spec. Gew.	Trocken-
Morgenmilch	1,0320	11,31
Mittagmilch	1,0312	11,8[illegible]
Abendmilch	1,0319	11,[illegible]

Nach der Milchverkaufsordnung in D-
1,027 spec. Gew. polizeilich confiscirt werde
dann der Sachverständige I. als gewi
a) ganze Milch, deren spec. Gew. unter 1,02
spec. Gew. über 1,027 liegt, nach 24stün-
folgtem Abrahmen jedoch unter 1,033 lie-
spec. Gew. nach 24stündigem Stehen un
unter 1,033 liegt; II. als entrahmt
deren Fettgehalt weniger als 2,8 Proc.
ordnung bestimmt: § 6. Ganze Milch so
ein spec. Gew. von nicht unter 1,029
1,0330 = 29 bis 33 Grad der Quev
wirklicher Fettgehalt darf nicht unter
sammttrockenrückstand muss, bei 10
betragen und nach Entfernung des F
weisen. — Dagegen fand E. List
welche vollständig ausgemolken wu
Kuh gelieferten Milch von 1,0260

1) Milchzeit. 1881 p. 787.
2) Pharm. Centralh. 1881 p. 3 ... p. 63
3) Veröffentl. des Kaiserl. de ... mber 1 ... 133.

her 1,029 als Minimalgrenze nicht festgehalten werden. — M. Weitz[1]) beschreibt den sogenannten Correctur-Milchprober, ein mit Thermometer und Reductionstabelle versehenes Aräometer.

Die Trockensubstanzbestimmung in der Milch führt Schmöger[2]) folgendermaassen aus: 10 Kubikcentim. Milch werden in einem Hofmeister'schen Glasschälchen, in welchem sich etwa 15 Grm. abgeschlämmter und ausgeglühter Seesand befinden, abgewogen, auf dem Wasserbade eingedampft und schliesslich im Wassertrockenschrank bis zum constanten Gewicht getrocknet. Dabei bleibt der Milchzucker in einer bisher noch nicht bekannt gewesenen wasserfreien Form zurück, welche noch näherer Untersuchung bedarf (vgl. Jahresb. 1880 S. 704).

Pioscop. Einen lediglich für praktische Zwecke berechneten, für diese aber auch sehr brauchbaren Apparat hat Fr. Heeren in Hannover (D. R. P.) angegeben. Eine runde Platte aus Hartgummi hat in der Mitte eine flache Erhöhung von 2 Centim. Durchmesser mit einem nur 0,33 Millim. hohen Rande. Wenn man nun auf diese kleine Fläche einige Tropfen Milch bringt und eine beigegebene Glasplatte darauf legt, so erhält man somit eine 0,33 Millim. dicke Schicht Milch, welche die schwarze Gummiplatte um so vollständiger verdeckt, je undurchsichtiger die Milch ist, und zwar entstehen je nach dem Fettgehalt mehr oder weniger dunkle blaugraue Farben. Auf dem Rande der Glasplatte sind 6 dieser Schattirungen aufgedruckt, welche dem Fettgehalte der Milch entsprechend die Bezeichnungen tragen: Rahm, sehr fett, normal, wenig fett, arm, sehr arm. Will man nun eine Milch untersuchen, so bringt man einige Tropfen derselben mitten auf die Gummiplatte, bedeckt sie mit der Glasscheibe und vergleicht die entstehende Schattirung mit den 6 Farben auf der Glastafel, welche im Kreise die Milchprobe umgeben, um sofort zu sehen, ob man es mit einer an Fett reichen oder mageren Milch zu thun hat. Die ganze Untersuchung ist in 1 bis 2 Minuten bequem ausgeführt. Berücksichtigt man, dass der Fettgehalt der Milch aus den verschiedenen Zitzen einer Kuh, dass sie nach Rasse, Futter und Zeit der Milchentnahme ungemein wechselt, wie Ref. bereits früher[3]) ausführte, so dass für die wichtigsten Bestandtheile der Milch gefunden wurden:

Trockensubstanz	6,8	bis	17,1 Proc.
Fett	1,4	„	7,2
Albuminate	2,2	„	6,2
Zucker	1,0	„	5,2
Salze	0,1	„	1,7

so ist es eine unverantwortliche Leichtfertigkeit, wenn Chemiker angeben, eine Marktmilch sei z. B. mit 12 Proc. Wasser verfälscht, und erscheint es sehr bedenklich, wenn auf Grund derartiger Angaben Verurtheilungen

1) Milchzeit. 1881 p. 717.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 2121.
3) Dingl. Journ. 235 p. 147; 241 p. 51.

genügt ein einfaches Ausschütteln mit Alkohol, in welchen dann direkt die Reaction vorgenommen werden kann.

Wird Salicylsäure gesunden Kühen mit dem Futter verabreicht, so erscheint sie bald im Harn, etwas später in der Milch, verschwindet aber in letzterer sehr bald wieder. Auf die Haltbarkeit der Milch hat die Salicylsäurefütterung keinen Einfluss. 0,1 Proc. Salicylsäure ertheilt der Milch schon einen süsslichen Beigeschmack und ist zur Verzögerung der Gerinnung Borsäure vorzuziehen. Reine Butter erhielt sich bei einer Temperatur von 5 bis 7° fünf Tage unverändert; sie wurde nach dieser Zeit langsam ranzig und konnte nach 10 Tagen als stark ranzig bezeichnet werden. Wurde reine Butter in Salicylsäure haltiges Wasser (2 Grm. auf 1 Liter) gelegt, so konnte dieselbe erst nach 22 Tagen als ranzig bezeichnet werden. Sie zeigte jedoch schon nach 4 Tagen einen entschiedenen süsslichen Beigeschmack, der immer stärker wurde, nach 16 Tagen auch kratzend hervortrat und die Butter dadurch sehr unangenehm schmeckend machte. Wurde 1 Kilogrm. reine Butter mit 1 Grm. Salicylsäure geknetet oder blos mit vorerwähntem Salicylsäure haltigen Wasser ausgewalkt und dann in diese Lösung gegeben, so trat der süssliche Beigeschmack naturgemäss gleich Anfangs bedeutend stärker hervor, wurde während des Versuches noch immer intensiver; auch begann die Butter früher, schon nach 10 und 12 Tagen, kratzend zu schmecken. Beide Proben wurden immer schlechter und war der süsse, kratzende und ranzige Geschmack nach 18 Tagen geradezu Brechen erregend. Salicylsäure eignet sich danach nicht zum Conserviren von Butter.

Zur Verfälschung von Butter werden in Amerika grosse Mengen von Talkpulver verwendet, welches in Cincinnati hergestellt wird. Zum Färben von Butter, Oleomargarin und Käse wird Annato, der Farbstoff von Bixa orellana verwendet [1]).

Storch theilte eine Anwendung der mikroskopischen Butteruntersuchung mit, um die Butterverfälschungen verschiedener Art zu erkennen, so wie um künstliche Butter von natürlicher zu unterscheiden (vgl. S. 829). Da alle natürliche Butter, mikroskopisch gesprochen, aus Milchkügelchen und Tropfen von Butterserum (Kaseïnhydrat) zusammengesetzt ist, welche letzteren sich auf mehrere Millionen in 1 Kubikmillim. Butter belaufen, so zeigt eine dünne Lage natürlicher Butter sich unter dem Mikroskop bei einer 3- bis 400maligen Vergrösserung wie eine dichte Sammlung von Serumstropfen. Werden fremde Fettstoffe in die Butter eingeknetet, so werden die Serumstropfen von den Stellen, in welche die Fettstoffe eingefügt worden, verdrängt und sieht man hier nur blosse Fettplatten. Etwas ähnliches geschieht bei Einknetung von künstlicher Butter, da dieselbe nur wenige und verhältnissmässig sehr grosse Serumstropfen enthält. Künstliche Butter ist wegen seiner wenigen Serumstropfen leicht von natürlicher Butter zu unterscheiden. Eine Einknetung von Wasser in Butter bewirkt eine

1) Industrieblätter 1881 p. 44 und 53.

sich eigenthümlich vertheilende Flüssigkeitslage, welche natürliche oder normale Butter niemals enthalten kann.

Der sogenannte Butterwäger von A. Mayer[1]) ist ein Glasaräometer mit besonderer Ablesungsvorrichtung zur Bestimmung des spec. Gew. des Butterfettes bei 100°. — G. Ambühl[2]) fand das spec. Gew. des Butterfettes bei 100° zu 0,867 bis 0,868; er schlägt vor die Angaben der Butteraräometer als Buttergrade zu bezeichnen, aus welchen durch Vorsetzen der Ziffern 0,8 das spec. Gew. erhalten wird, so dass reine Butter 67 bis 68 Grade haben soll. Nach dem Verfahren von Reichert[3]) wurden für 2,5 Grm. Butterfett soviel flüchtige Fettsäuren erhalten als 14,05 bis 15,55 Kubikcentim. Zehntelnormalalkali entsprechen (vgl. Jahresb. 1880 S. 712). — Nach P. Casamajor[4]) hat Butter bei 15° ein spec. Gew. von 0,926, Oleomorgarin von 0,915. Zur Bestimmung des spec. Gew. bringt er einen Tropfen geschmolzener Butter in verdünnten Alkohol, setzt so lange Wasser oder Alkohol zu, bis das Gleichgewicht zwischen Butter und Flüssigkeit hergestellt ist und bestimmt dann das spec. Gewicht des Alkoholgemisches mittels Aräometer.

E. Johanson[5]) fand in Butter aus saurem Rahm, im eignen Haushalte hergestellt 20 Proc. Wasser. Diese Wassermenge dürfte man als Maximalgehalt gelten lassen, wenn man im Auge behält, dass den meisten Butterproducenten, den einfachen Landleuten, jede Kunstfertigkeit bei der Butterbereitung abgeht, dass sie nicht mit den nöthigen Apparaten zum Buttern versehen sind und endlich, dass sie meist die geringwerthigere Küchen- oder Kochbutter liefern. Ist aber diese maximale Wassermenge überschritten, so liegt ein offenbarer Betrug vor, der in umfangreicher Weise betrieben zu werden pflegt. Die Zwischenhändler lassen die aufgekaufte Butter in der Wärme zergehen, versetzen sie mit lauwarmem Wasser und verreiben sie in einem mit Schnee umgebenen Kübel bis zum Festwerden des Gemisches. In der Kälte aufbewahrt, wird ein solches Präparat zu Markte getragen. Schon bei Zimmertemperatur entmischt es sich und man sieht die Butterklümpchen förmlich im Wasser herumschwimmen. Drei Butterproben eines solchen Aufkäufers in Dorpat enthielten 60, 54 und 50 Proc. Wasser. Bezüglich der Methode, nach welcher die Butteruntersuchungen gemacht wurden, ist zu bemerken, dass die volumetrische Bestimmung im Vergleiche mit der gewichtsanalytischen als vollkommen dem Zwecke entsprechend und rasch ausführbar benutzt wurde. Man bringt in eine in 0,1 Kubikcentim. graduirte Röhre 5 Grm. Butter, übergiesst diese mit etwa 25 bis 30 Kubikcentim. Petroleumäther oder Benzin, stellt das Rohr behufs Erwärmung

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. *376.
2) Schweizer Wochenschrift f. Pharm. 1881 Nr. 7.
3) Jahresbericht 1879 p. 944. Es muss hier heissen: Man wiegt 2,5 Grm. wasserfreies Fett — statt 0,5 Grm.
4) Chemic. News 44 p. 309.
5) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1881 p. 399.

an einen warmen Ort, schüttelt zur Lösung des Butterfettes um und lässt abstehen, bis die obere Flüssigkeit kaum getrübt erscheint. Dann giesst man das Lösungsmittel von der unteren wässerigen Schicht ab und wiederholt das Behandeln der letzteren nochmals mit derselben Menge Benzin. Nach dem zweiten Abstehen der Flüssigkeit kann man genau die Grade zwischen dem Wasser und Lösungsmittel ablesen und auf Procente berechnen. Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung wurden z. B. in einer im eigenen Haushalte geschlagenen Butter 74,94 Fett, 1,20 Kaseïn u. dgl.; 3,37 Salz und 20,45 Wasser; volumetrisch 20 Wasser gefunden. Eine gute Marktbutter gab 82,75 Fett, 1,32 Kaseïn u. dgl.; 3,68 Salz und 12,23 Wasser; volumetrisch 12 Wasser.

Zur Herstellung von Butterin wird nach B. Hoffmann in Bermondsei (Engl. P. 1880 Nr. 3867) Rindstalg mit Wasser unter Zusatz von etwas Kochsalz und Potasche umgeschmolzen, bei 20° ausgepresst, das erhaltene flüssige Olein mit Milch und etwa 3 Proc. Butter durchgebuttert und schliesslich zwischen Walzen ausgepresst. — F. Bögel[1]) giebt eine Anzahl Vorschriften zur Herstellung von Kunstbutter. Darnach sind die jetzt im Handel vorkommenden Sorten derselben lediglich Gemische von Talg mit Sesamöl, Speck u. dgl.[2]).

Fleisch und Conservirung desselben.

Da neuerdings die Arsenikfütterung zum Zwecke der Mästung bei Ochsen und Hammeln wieder mehr von Landwirthen angewendet wird, so erinnert Ableitner[3]) an die Arsenikesser in Gebirgen, welche diese Giftesserei Jahre lang treiben, ohne dass gerade bei denselben, mit Ausnahme einer gewissen Heiserkeit, auffallende Störungen im Körper zu beobachten wären. Ebenso bekannt dürfte sein, dass besonders in Oesterreich von den Fuhrleuten und Pferdeknechten pulverisirter Arsenik den Pferden und zwar in einer starken Prise auf den Hafer gestreut, oder aber in einem erbsengrossen Stücke in Leinwand gebunden, und diese, wenn das Pferd aufgezäunt ist, an der Stange befestigt wird, wobei er sich durch den Speichel allmählich auflöst. Sie verschaffen dadurch den Pferden ein glänzendes, rundes und schönes Aussehen und das beliebte Schäumen, indem der Arsenik eine vermehrte Speichelabsonderung hervorruft. Körte fütterte vom 1. Januar ab einer Kuh, mit 1 Grm. Arsenik täglich anfangend, bis zum 20. Juni und bis zu 4 Grm. täglich steigend, im Ganzen 506,5 Grm. Die chemische Untersuchung ergab in 1 Kilogrm. Muskelfleisch ungefähr 0,4 Milligrm. und in der Leber $^1/_3$ dieser Menge Arsenigsäure, woraus er schloss, dass, da bis 5 Milligrm.

---

1) Industrieblätter 1881 p. 258.
2) Vgl. A. Hilger: Jahresbericht über die Fortschritte der Agriculturchemie 1880 p. 487.
3) Milchzeit. 1881 p. 311.

Arsenigsäure auf einmal gegeben werden dürfen, der Genuss von Fleisch mit Arsenikbeigaben gefütterten Viehes in der gegebenen Weise nicht als schädlich betrachtet werden könne, dass dagegen die Kälber von der zu geniessenden Milch solcher Kühe vergiftet werden können. Hertwig in Berlin hat gefunden, dass der weisse Arsenik in alle thierischen Gebilde übergeht, und zwar je nach dem Verdauungszustande schneller, bereits in 8 Stunden, oder langsamer; die Ausscheidung desselben geschieht aber immer nur allmählich, so dass er z. B. 5 Tage nach der letzten Gabe noch in der Milch gefunden wurde und bei einem anderen Versuche sogar nach 21 Tagen noch nicht völlig aus dem Körper entfernt war. Der rein abgewaschene Darmkanal der zu Versuchen benutzten Schafe, Ziegen u. s. w. brachte bei Hunden Erbrechen, Durchfall hervor, Geflügel starb von 15 bis 30 Grm. genossenen Blutes aus jenen Thieren. In physiologischer Beziehung wirkt der Arsenik durch Einschränkung des Oxydationsprocesses dahin, Stoffe im Körper zu ersparen, welche entweder für mechanische Leistungen, oder zum Ansatz benutzt werden können, und muss diese Ersparung mit einer Verminderung der Wärmeproduktion verbunden sein. Versuche, welche an Kaninchen, Hühnern, Tauben, Katzen u. s. w. ausgeführt wurden, ergaben das merkwürdige und mit bekannten Beobachtungen über Arsenikesser und mit Arsenik gefütterte Pferde übereinstimmende Resultat, dass die Arsenigsäure, in sehr kleinen Gaben in den Kreislauf gebracht, eine bedeutende, 20 bis 40 Proc. betragende Verminderung des Stoffwechsels veranlasst; dagegen haben grössere Gaben dieses Giftstoffes eine Verlangsamung und Schwächung des Herzschlages zur Folge. Durch Einschränkung des Oxydationsprocesses und Hemmung des Stoffwechsels ist nun allerdings das Mittel gegeben, den Fleisch- und Fettansatz bezieh. die Mastung zu befördern. Jedermann wird diese Fütterung so lange als möglich fortsetzen wollen, denn je mehr die Thiere an scheinbarer Fülle, guten Mastungsgriffen und glänzenden Haaren zunehmen, desto üppiger ist ja die Arsenikfütterung angezeigt, ohne dass man bedenkt, dass dieses Gift noch Wochen lang nach dem Aufhören der letzten Gaben im thierischen Körper verweilt und weder durch Kochen, noch Braten der Fleischtheile vernichtet werden kann. Es muss also die grösste Vorsicht angewendet werden, jedenfalls aber, wenn man den Gebrauch des Arseniks nicht lieber ganz unterlassen will, nach dessen Anwendung eine längere Zeit verstreichen, ehe jene Thiere zur Schlachtbank und zur Milchnutzung verwendet werden dürfen. Einer besonderen Aufsicht sind in dieser Beziehung die Pferde zu unterwerfen, deren Fleisch heutzutage häufig genossen wird und bei denen der Arsenik nicht selten als Mittel, sie schnell fett zu machen, zur Anwendung kommt.

Nach einem Bericht von Bouley[1]) sind Trichinen in Frankreich bis jetzt unbekannt. Da aber etwa 2 Proc. des gesammten aus Amerika eingeführten Schweinefleisches Trichinen haltig ist, so beschäftigt

1) Compt. rend. 92 p. 463 und 496.

	Kopf	Kamm	Bug	Rücken	Bauch	Filet	Keule	
Wasser.								
Minimum	75,89	74,77	76,40	75,67	75,77	76,54	75,64	Rind, gesund, gut
Maximum	77,92	77,61	77,79	78,24	77,42	78,34	76,92	genährt.
Mittel	76,40	76,31	77,92	76,65	76,74	77,14	76,38	Mittel von 6 Thieren.
	76,76	72,54	77,39	76,01	78,20	—	76,55	Rind, gesund, mager.
Minimum	76,79	77,79	76,41	76,33	77,76	—	76,55	Rind, krank.
Maximum	77,84	78,38	77,68	77,68	78,56	—	77,55	
Mittel	77,26	78,03	77,25	77,05	78,19	—	77,03	Mittel von 3 Thieren.
Minimum	77,43	77,03	76,86	76,56	75,85	—	76,72	Kalb, gesund, gut
Maximum	80,95	78,25	77,79	77,84	78,85	—	78,06	genährt.
Mittel	79,03	77,77	77,28	77,23	77,08	—	77,26	Mittel von 4 Thieren.
Extract.								
Minimum	3,34	3,51	3,53	3,49	3,36	—	3,51	Rind, gesund, gut
Maximum	3,83	4,02	3,92	4,55	3,63	—	3,91	genährt.
Mittel	3,54	3,69	3,70	4,11	3,59	—	3,77	Mittel von 3 Thieren.
	3,86	3,65	3,40	4,05	3,04	—	3,17	Rind, gesund, mager.
Minimum	3,43	3,70	3,70	3,71	3,30	—	3,98	Rind, krank.
Maximum	3,68	4,18	4,48	4,22	3,38	—	4,64	
Mittel	3,56	3,94	4,09	3,97	3,34	—	4,31	Mittel von 2 Thieren.
Minimum	3,29	3,49	3,48	3,55	3,73	—	3,78	Kalb, gesund, gut
Maximum	3,96	4,38	4,22	4,12	4,11	—	4,76	genährt.
Mittel	3,54	3,79	3,84	3,55	3,90	—	4,30	Mittel von 4 Thieren.

Kaffee, Thee und Cacao.

Apparate zum Rösten von Kaffee wurden angegeben von A. Schmück in Berlin (*D. R. P. Nr. 13,396), — G. Sönnecken in Remscheid (*D. R. P. Nr. 13,444), — P. Pearson in Manchester (*D. R. P. Nr. 13,883), — H. Scholfield in Guatemala (*D. R. P. Nr. 13,938), — H. Schlieker in Kaldenkirchen (*D. R. P. Nr. 14,488) und F. G. Fleury in London (*D. R. P. Nr. 15,217), — Kaffeemaschinen von F. Frimmel in Wien (*D. R. P. Nr. 13,876) u. A.[1]).

Zur Herstellung von Kaffee-Extract wird nach D. J. Gue und J. C. Grant in New-York (D. R. P. Nr. 12,053) gemahlener Kaffee wiederholt mit Wasser kalt ausgezogen, um das Caffeïn und die flüchtigen Oele zu gewinnen und zwar so, dass man aus 5 Kilogrm. Kaffee auch 5 Kilogrm. Extract erhält. Dann wird der Kaffee mit Wasser ausgekocht, um in dem 5 Kilogrm. betragenden Auszug die Bitterstoffe zu erhalten. Beide Auszüge werden gemischt verwendet.

1) Dingl. Journ. 241 p. *118.

lien vom Rohmaterial bis zum fertigen Büchsenfleisch, Würsten u. dgl. waren nahezu 200 Pfd. frisch bereiteter Wurst, welche zum Zwecke s frischen Aussehens mit Ockerroth gefärbt war. Zwei kranke ife, enthäutet, aber nicht zerschnitten, ausserdem Viertel, Brüste, ie und Schulterstücke kranker Hammel, krankes Pferdefleisch in ne Stücke zerschnitten, Gefässe voll eben bereiteten Büchsenfleisches, grossen Theile Pferdefleisch, entsetzlich krank und mit Ockerroth rbt, grosse deutsche Würste aus ebenso ungesundem, wenn nicht gem Material, und eine reichliche Zahl Zinnbüchsen, bereit, die seltsn Mischungen als Büchsenfleisch aufzunehmen. — Nach einem Vore von Roloff sind wiederholt Fälle bekannt geworden, in denen rankungen mit ziemlicher Sicherheit auf den Genuss von Büchsench zurückgeführt werden konnten. Ganz abgesehen von einer rik, welche krankes Fleisch fast gewerbsmässig zu Büchsenfleisch rbeite, sei es nicht sehr wahrscheinlich, dass solche Fabriken, auf blossen Verdacht hin, etwa nur verdächtige Thiere von der Verlung ausschlössen, wenn sie nicht gesetzlich überwacht würden. . Rath Roloff wies sodann noch nach, dass das als Corned f gekaufte Fleisch in Bezug auf Preis durchaus keinen Vorzug frischem Fleisch biete. Der Inhalt einer Büchse, welche 2 Pfd. t, enthalte nur etwa 800 Grm. Fleisch, und dies durchaus nicht rein, sondern mit theilweise fingerlangen Sehnenstücken unterht, sowie mit einer grösseren Zahl von Sehnenhäuten, die meist en Körpertheilen sich finden, wo das wenigst werthvollste Fleisch . In einer Büchse fanden sich 133 Grm. Sehnen und Sehnene.

C. Virchow[1]) hat ausgedehnte Versuche zur Auffindung er wissenschaftlichen Methode der Fleischcontrole eführt. Er fand folgenden Wasser- und Extraktgehalt in verschien Fleischstücken (siehe Tabelle Seite 844).

Virchow schliesst daraus, dass das Gesammtresultat der Versuche ezug auf den angestrebten Zweck als negativ, die in Anwendung gene Methode als für die Praxis der Fleischkontrole unbrauchbar ezeichnen ist. Schon die Zeitdauer der Ausführung würde mit den rderungen der Praxis kaum in Einklang zu bringen sein. Was für ser und Extract gilt, muss auch für die übrige Stoffgruppe, vorauszt, dass eine solche Zusammensetzung der übrigen Bestandtheile haft ist, Anwendung finden. Daher glaubt Virchow, dass die trole des Fleischhandels durch die Einführung chemisch-analytischer ben aufgegeben werden müsse. Denn es sei nicht abzusehen, auf hem Wege diesem Problem näher getreten werden könnte, nachdem einigermaassen möglichen Wege als nicht zum Ziele führend sich eren haben.

1) Virchow's Archiv 84 p. 543.

werden zerkleinert und während 24 Stunden einer Temperatur von 48° ausgesetzt. Dadurch verflüchtigen sich die wässrigen Bestandtheile, das kohlensaure Alkali emulgirt sich mit dem Fett, theils geht es mit den Salzen der Cacaomasse Verbindungen ein. Nach erfolgter Trocknung der entölten und aufgeschlossenen Cacaomasse wird das abgepresste Cacaoöl wieder zugesetzt. — Die Cultur des Cacao in Surinam wird eingehend vom Schimmelpennink[1]) besprochen.

Nach Angaben der Hamburger Handelskammer betrug der Verbrauch von Kaffee:

	1879	1880
Deutschland	1,964,446 Ctr.	1,562,482 Ctr.
Oesterreich-Ungarn .	300,010 „	502,104 „
England	263,083 „	243,277 „
Frankreich	924,000 „	923,280 „
Belgien	442,170 „	375,240 „
Vereinigte Staaten . .	2,964,600 „	2,653,440 „

Sonstige Nahrungs- und Genussmittel und deren Untersuchung.

J. Scholz in Dresden (D. R. P. Nr. 15,078) will Getreidearten und Hülsenfrüchte dadurch entbittern und aufschliessen, dass er sie mit einer stark verdünnten Lösung von Kaliumbisulfit behandelt.

Zum Transport von Lebensmitteln sollen nach S. H. Linn in St. Petersburg (D. R. P. Nr. 13,909) die Wände des betreffenden Wagens doppelt sein. Die äussere Wand ist mit einer Farbe angestrichen, welche für Luft und Feuchtigkeit möglichst undurchdringlich ist, und der Zwischenraum zwischen den beiden Wänden mit gebranntem Kalk und Kaolin gefüllt. Die eintretende Luft wird mittels Schwefelsäure unter Anwendung von gebranntem Kaolin getrocknet. Desinficirende Wirkung wird derselben dadurch ertheilt, dass sie durch mehrere Salicylsäure enthaltende Behälter geleitet wird.

Malzextract, Weizenmehlextract und Leguminosenextract in trockener Form von Gehe und Comp. in Dresden wurde von E. Geissler[2]) untersucht. Alle drei stellen lockere und leichte, aus kleinen glänzenden Plättchen bestehende Pulver dar, das Malzextract von blassgelber, das Weizenmehlextract von röthlichgelber, das Leguminosenextract von schwach rothbrauner Farbe. Sie lösen sich mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes schon ziemlich leicht in kaltem Wasser, die Lösungen reagiren normal sauer. Stärkemehl enthalten sie nicht. Geruch und Geschmack aller drei Extracte, ganz besonders aber des Weizenmehles, sind sehr angenehm. Die Extracte sind hygroskopisch, die Aufbewahrung geschieht deshalb in gut verkorkten Glasgefässen. Es enthalten:

---

1) Hannover. Wochenbl. f. Handel und Gewerbe 1881.
2) Pharm. Centralh. 1881 p. 189.

	Malz-,	Weizenmehl-,	Leguminosen-
		Extract	
Feuchtigkeit	2,02	4,06	1,95
Proteïnsubstanzen	7,02	6,53	13,45
Fette	0,22	0,20	0,30
Kohlehydrate:			
löslich	88,50	86,50	77,00
davon Zucker	32,02	25,06	28,08
„ Dextrin	56,00	60,05	47,05
unlöslich	0,42	0,61	2,00
Salze	1,64	2,10	5,30
Phosphorsäure	0,55	0,81	0,88

F. Hofmann[1]) zeigt, dass die Kindermehle unverhältniss- g hoch im Preise stehen.

Als häufige Verfälschung von Piment hat H. Born- er[2]) gemahlenes Campecheholz beobachtet. Ein solcher Zusatz sich sofort auf mikroskopischem Wege erkennen, da solches Piment rothe Holzstückchen zeigt, welche in dem Piment niemals vor- ıen. Ausserdem liefert dasselbe mit Alkohol eine braunrothe ıg, während reines Piment einen grünbraunen Extract giebt.

Frische Hühnereier haben nach O. Leppig[3]) ein specifisches cht von 1,0784 bis 1,0942. Beim Liegen an der Luft verlieren 'asser und nehmen dafür Luft auf, so dass ihr specifisches Gewicht h um 0,0017 bis 0,0018 abnimmt. Eier von 1,05 spec. Gew. demnach mindestens 3 Wochen alt und sollten als baldigem Ver- n entgegengehend nicht mehr gekauft werden. Wenn das Volumen- :ht bis auf 1,015 gesunken ist, so zeigen die Eier schon Zeichen 'äulniss. — Zum Eintrocknen von Eiern u. dgl. empfiehlt Cadwell in Chicago (*D. R. P. Nr. 15,722) einen Trocken- ıat mit endlosem Tuch, auf welches die Masse aufgestrichen wird.

Zur Feststellung des specifischen Gewichts von Bienenhonig Schumacher-Kopp[4]) von einem Bienenzüchter in seiner Ge- art einem Bienenstocke Waben entnehmen und centrifugiren und ohne die Zellen zu öffnen, d. h. „gedeckelt ausschwingen"; das Gewicht dieses Honigs betrug 1,450; darauf wurden aus dem chen Bienenstocke Waben centrifugirt, deren Zellen vorher auf- nitten worden („ungedeckeltes Ausschwingen"); das spec. Gewicht Honigs war 1,390. Die Versuche, mehrfach wiederholt, ergaben ımlichen Resultate, und geht daraus hervor, dass die Zahl 1,425 falls nicht als unterste Normativzahl für das spec. Gewicht des Bienenhonigs angesehen werden darf. Aber auch die hohen Gewichte bieten keine Gewähr für die Echtheit eines Honigs, da licher Honig mit Glycose ein spec. Gewicht von 1,4456 haben kann.

1) Pharm. Centralh. 1881 p. 401.
2) Zeitschrift f. Lebensmitteluntersuchung 1881 p. 98.
3) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1881 p. 171.
4) Chemikerzeit. 1881 p. 646.

Das Verbot von Salicylsäure enthaltenden Nahrungsmitteln in Frankreich durch Verfügung des französischen Ackerbauministers vom 7. Januar 1881 wird vielfach angegriffen[1]) (vgl. S. 759 und 837). — D. Griessmayer[2]) bespricht die Verfälschung der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel.

Pflanzeneiweiss. G. Grübler[3]) hat aus Kürbiskernen ein in regulären Octaedern krystallisirendes Eiweiss erhalten, welches 10 Proc. Krystallwasser enthält. Die Eiweisssubstanz hat je nach Gewinnung aus verschiedenen Lösungen folgende Zusammensetzung:

	Chlornatrium	Magnesiumsulfat	Chlorammonium
Kohlenstoff	53,21	53,29	53,55
Wasserstoff	7,22	6,99	7,31
Stickstoff	19,22	18,99	19,17
Schwefel	1,07	1,13	1,16
Sauerstoff	19,10	19,47	18,70
Asche	0,18	0,13	0,11
	100,00	100,00	100,00

H. Ritthausen[4]) hat krystallinisches Eiweiss dargestellt aus Hanfkuchen, sowie aus den Pressrückständen von Ricinus und Sesamsamen.

Aufbewahrung grüner Futterstoffe in Silos. Nach den Versuchen von G. Lechartier[5]) gehen die grünen Futterstoffe beim Aufbewahren in Getreidegruben unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Alkohol in Gährung über. Mais und Klee hatten vor (I) und nach dieser Gährung (II) folgende Zusammensetzung:

	Mais		Klee	
	I	II	I	II
Kohlensäureverlust	—	2,180	—	1,42
Wasser und bei 100° flüchtige Stoffe .	79,120	80,580	76,420	76,380
Alkohol	—	1,342	—	—
Stickstoff haltige Bestandtheile . .	2,465	2,232	4,810	4,249
Ammoniak	0,021	0,024	0,026	0,083
Glykose	2,064	0,143	0,474	0,452
Zucker	0,983	0,063	0,457	0,304
Stärke	4,302	3,863	4,230	1,456
Pectinstoffe	0,344	0,178	1,303	0,501
Cellulose	6,337	5,939	8,015	7,191
Fett	0,099	0,149	0,241	0,372

Zur Verwendung der Lupine. Nach gefälligst mitgetheilten neueren Versuchen von J. Kühn ist der die Lupinose oder Gelbsucht erzeugende Stoff, Ictrogen genannt, in Wasser löslich. Diese Löslich-

1) Compt. rend. 92 p. 1042.

2) V. Griessmayer: Die Verfälschung der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel. 2. Aufl. Lampert u. Comp., Augsburg. 2 Mark.

3) Journ. für prakt. Chemie 23 p. 97.

4) Journ. für prakt. Chemie 23 p. 481.

5) Compt. rend. 93 p. 734.

keit des Ictrogens in Wasser erklärt den in der Praxis so häufig beobachteten eigenthümlichen Umstand, dass die in kleinen Häufchen bis in den Winter hinein auf dem Felde liegenden Lupinen in der Regel keine Lupinose erzeugen, während gleichzeitig gemähte Lupinen desselben Feldes oft diese Krankheit hervorrufen, wenn sie trocken eingeheimst oder in grösseren Feimen gut conservirt wurden. Bei den in kleinen Häufchen liegenden Lupinen wird das etwa gebildete Ictrogen durch den Regen ausgelaugt. Trocknes Erwärmen der Lupinen auf 100° oder Dämpfen auf 100 bis 105° genügt nicht zur Vernichtung der Ansteckungsfähigkeit; auch die Braunheubereitung dürfte nicht völlig ausreichen. Lupinen, welche bei 1 Atm. Ueberdruck gedämpft werden, oder nach dem Einquellen gedämpft, dann mit Wasser ausgelaugt wurden, sind völlig unschädlich. Das Dämpfen bei 1 Atm. ist daher besonders empfehlenswerth. — G. Liebscher u. A.[1]) besprechen die Lupinenkrankheit. — Um Lupinenheu für Schafe unschädlich zu machen, soll es nach W. Kette in Jassen, Hinterpommern (D. R. P. Nr. 15,165) 12 bis 24 Stunden vor der Verfütterung mit sehr stark verdünnter Schwefelsäure befeuchtet werden.

Nach F. Schläger in Insterburg (D. R. P. Nr. 11,958) werden die Lupinen etwa 10 Minuten lang auf 98 bis 100° erwärmt, oder etwa 5 Minuten mit Wasser gekocht. Die so behandelten Lupinen werden dann 2mal je 24 Stunden mit Wasser ausgelaugt, dann gequetscht und als Viehfutter verwendet.

Die Verunreinigung und Verfälschung der Oelkuchen mit den Samenüberresten von Agrostemona githago, Thlaspi arvense, Capsella bursa pastoris, Plantago lanceolata und Plantago major bespricht eingehend Bretfeld[2]). — v. Wolff[3]) untersuchte die Verdaulichkeit verschiedener Arten von ausländischen Oelkuchen durch Schafe. In der ganz wasserfreien Substanz der in den Einzelversuchen verfütterten Oelkuchen fand man als procentige Zusammensetzung:

	Rohproteïn	Rohfett	Rohfaser	Stickstofffr. Extractstoffe	Reinasche und Sand
Erdnusskuchen	52,71	10,89	6,14	25,92	4,34
Sesamkuchen	49,09	11,48	7,07	21,32	11,04
Baumwollesamenkuchen, geschälte	47,36	17,90	4,13	22,51	8,10
Sonnenblumensamenkuchen	39,42	16,22	14,81	21,85	7,70
Kokosnusskuchen . . .	24,31	19,04	15,71	34,08	4,86

Aus dem Mittel der betreffenden Versuche berechneten sich die folgenden Verdauungscoefficienten:

1) Centralbl. für med. Wissensch. 1881 p. 497 und 593.
2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 26 p. 429.
3) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 26 p. 417.

	Rohproteïn	Rohfett	Rohfaser	Extractstoffe	Organ. Subst.	Trockensubstanz
Erdnusskuchen . . .	90,9	85,7	15,9	98,1	85,0	81,5
Sesamkuchen . . .	90,3	89,8	30,7	62,8	77,4	69,3
Baumwollesamenkuchen	84,7	87,6	0	95,1	80,4	74,2
Sonnenblumensamenkuchen	89,6	87,9	30,5	77,4	75,9	69,4
Kokosnusskuchen . .	75,7	100,0	61,5	81,1	77,6	70,0

Wie man sieht, haben die Erdnusskuchen, welche den nächsten Anlass gaben zur Ausführung der ganzen Versuchsreihe, in ihren wichtigeren Bestandtheilen als besonders leichtverdaulich sich erwiesen; ein grosser Uebelstand ist aber die Beimischung von vielen Haaren und anderen Substanzen, welche für das Wohlbefinden der Thiere und für die ganze Nährwirkung des Futters oft sehr nachtheilig sind und bisher, wie es scheint, noch nicht vollständig beseitigt werden konnten. — M. Schrodt[1]) berichtet über Fütterungsversuche mit Baumwollsamenkuchen bei Milchkühen.

Die Geldwerthberechnung der Futtermittel wird eingehend erörtert von M. Märcker[2]), J. König[3]) und G. Fassbender[4]).

Pferdeschrotbrod. Nach F. W. Fischer in Berlin (D. R. P. Nr. 14,893) wird geschrotener Hafer, Gerste, Mais, Roggen und Weizen mit Häcksel und Sauerteig wie Commisbrod geformt und gebacken.

Wasser.

Untersuchung. J. Brautlecht[5]) hat in Trinkwässern, welche als Ursache von Typhuserkrankungen anzusehen waren, wiederholt eine specifische, Krankheit erregende, der Gattung Bacillus angehörige Bacteriacee gefunden, welche er in einer Lösung von 0,3 Proc. Gelatine und 0,025 Proc. Ammoniumphosphat züchten konnte. Die durch diese Kulturen gewonnenen, reinen Vegetationen von Bacillen zeigten ganz charakteristische Unterschiede von anderen nicht pathogenen Arten; es fehlte ihnen, wie einigen anderen gleichfalls pathogenen Bacillen, jene intensive reducirende Wirkung, welche vielen Bacteriaceen eigenthümlich ist; während nämlich diese, z. B. Bacterium termo, Bacillus subtilis und andere in Wasser, oder in Nahrlösungen vorhandene Nitrate zu Nitriten reduciren, geht jenen diese Fähigkeit vollkommen ab. Diese Bacillen bilden in der Nährflüssigkeit Fäden, welche bald in kürzere Stäbchen zerfallen, die sich in perlschnurartig lose aneinanderhängende Coccen auflösen; in den späteren Kulturen sieht man

1) Milchzeit. 1881 p. 558.
2) Milchzeit. 1881 p. 724.
3) Dingl. Journ. 239 p. 317.
4) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 27 p. 123.
5) Virchow's Archiv 1881 p. 80.

Stäbchen und Coccen, die keine spontane Bewegung zeigen, und deren Durchmesser nicht gemessen werden konnte. Im Brunnenwasser war ihre Fortbildung eine sehr langsame, und es konnten noch nach $^5/_4$ Jahren aus dem anscheinend klaren Wasser Bacillen mit denselben Eigenschaften kultivirt werden. Nach $1^1/_2$ Jahren schien jedoch die Kulturfähigkeit dieser Bacillen erloschen. Ausser aus dem verdächtigen Trinkwasser konnte Brautlecht diese Bacillen mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften aus dem Urine von an Typhus erkrankten Menschen darstellen. Ferner fand er sie an der Oberfläche von dickbreiigen Massen grüner Algen, die bei der Hochsommerhitze in Fäulniss übergegangen waren. Wurden von diesen Bacillen-Kulturen Einspritzungen unter die Haut bei Kaninchen gemacht, so trat nach $^3/_4$ Stunden ein 18 bis 36 Stunden anhaltendes, starkes Fieber auf; bei jungen Thieren hingegen zeigten sich ausser dem Fieber noch andere schwere Erkrankungen, welche meist den Tod herbeiführten. Bei den inficirten Thieren fand man Veränderungen der Milz und des Darmkanals, welche mit den anatomischen Veränderungen im Unterleibstyphus grosse Aehnlichkeit haben. Durch fortgesetzte Kultur der Bacillen wird die pathogene Wirkung der Bacillen erheblich abgeschwächt, so dass sie schliesslich nur vorübergehendes Unwohlsein zu erzeugen vermögen. Neuerdings sind von Klebs und Eberth Bacillen in den Darm- und Gekrös-Drüsen von Typhus-Leichen nachgewiesen. Weitere Versuche müssen zeigen ob diese und die von Brautlecht im Trinkwasser beobachteten Bacillen identisch sind.

Um im Trinkwasser den Gehalt an festen Stoffen zu bestimmen will E. J. Mills[1]) das specifische Gewicht des Wassers durch die Zeit feststellen, welche eine Glaskugel gebraucht, um in dem Wasser aufzusteigen. — Seine dabei gemachte Annahme, dass die Ziffern des spec. Gewichts hinter dem Komma die Menge der festen Bestandtheile in 100,000 Theilen Wasser angebe, trifft wohl nicht immer zu.

Zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser stellt W. Williams[2]) in das zu untersuchende Wasser einen Streifen Zinkblech, welcher durch Einlegen in eine 3procentige Kupfervitriollösung mit einer dünnen Kupferschicht überzogen war. Die Salpetersäure wird dadurch in Ammoniak übergeführt, welches im Destillat in bekannter Weise mit Nessler'schem Reagens colorimetrisch bestimmt werden soll. Im Destillationsrückstand wird dann durch Verbrennung die Menge des organischen Kohlenstoffes und Stickstoffes bestimmt.

Wasserreinigung. K. Köppe (*D. R. P. Nr. 13,524) beschreibt ein kleines übersteigendes Wasserfilter, welches mit Filz und Holzkohle gefüllt ist, — J. Halliday[3]) ein Filter für hohen Druck, — Farquhar[4]) einen Filtrirapparat, bei welchem durch

1) Chemic. News 43 p. 268; Chemic. soc. 1881 p. 385.
2) Chemic. News 43 p. 69; Chemic. soc. 1881 p. 144.
3) Engineering 32 p. *7.
4) Engineering 31 p. 145.

Drehung des Deckels die obere Filterschicht fortwährend gereinigt werden soll, — Day[1]) und Brunie[2]) Filter für Cysternen, welche jedoch nichts Bemerkenswerthes bieten.

J. H. Porter[3]) bespricht die Reinigung des Wassers mittels Kalkmilch[4]). — Langfeldt empfahl Trinkwasser zur Tödtung mikroskopischer Organismen mit 0,05 Proc. Citronensäure zu versetzen. O. Rademann[5]) findet einen solchen Zusatz völlig nutzlos.

Kesselsteinbildungen und deren Verhütung. Nach dem Bericht von Kobus für den Hannoverschen Verein zur Ueberwachung von Dampfkesseln fanden sich i. J. 1880 36 Kessel, welche innen durch Rost angegriffen waren, 6 Kessel zeigten derartige Corrosionen an der Aussenfläche, 11 Kessel hatten eine Beule in der Feuerplatte. Nach dem bezüglichen Bericht des Magdeburger Vereines für d. J. 1880 fand G. Schnackenberg unter 409 Kesseln 4 Fälle, in welchen die Feuerplatte in Doppelkesseln mit Zwischenfeuerung gefährliche Beulen in Folge von Kesselsteinbildungen auf den Feuerplatten zeigten. Die Feuerplatte eines Zweiflammenrohrkessels mit Innenfeuerung hatte gefährliche Risse in Folge von Magnesia haltigen Ablagerungen; 126 Kessel zeigten innere, 51 äussere Corrosionen[6]). Der neue Zweiflammrohrkessel mit Vorfeuerung einer Brennerei zeigte von innen schon nach $^1/_2$jährigem Betriebe Corrosionen bis zu 2 Millim. Tiefe und ergab die Untersuchung, dass das Speisewasser Magnesia haltig war und sich durch die Anwendung der E. de Haën'schen Methode Chlormagnesium gebildet hatte, welches zerstörend wirkte. Aus gleicher Ursache waren nach F. Schwager 5 andere Kessel innen angefressen; ein Kessel hatte in Folge von Schlammablagerungen auf der Feuerplatte eine Beule bekommen. — L. Dulac[7]) hat angeblich eine rationelle Behandlung des Kesselsteins erfunden. Worin dieselbe besteht wird nicht verrathen.

B. Spiegel und B. Kreuterblüht in Beuthen, Oberschlesien (D. R. P. Nr. 13,783) wollen die Bildung von festem Kesselstein dadurch hindern, dass sie dem Speisewasser eine Lösung zusetzen von 10 Grm. kohlensaurem Natrium in 500 Kubikcentim. Wasser, gemischt mit 50 Grm. unterchlorigsaurem Calcium, etwas Terpentinöl, 10 Grm. doppeltkohlensaurem Natrium und so viel Wasser, dass 1 Liter Flüssigkeit erhalten wird. (Die Angabe, dass bei stationären Kesseln die Zuführung von höchstens 0,5 Liter für 1 Kubikm. Speisewasser genügt, die Kesselsteinbildung zu verhindern, ist falsch; wohl aber wird das

1) Scientif. Amer. 1880 p. *403.
2) Génie civ. 1881 p. *444.
3) The Engineer 51 p. 121.
4) Vergl. F. Fischer: Chem. Technologie des Wassers p. 263.
5) Pharm. Centralh. 1881 p. 161.
[illegible]. Dingl. Journ. 230 p. 38 und 138.
[illegible]ologiste 42 p. 477.

durch die Zersetzung des unterchlorigsauren Calciums gebildete unterchlorigsaure Natrium das Rosten der Kesselbleche wirksam begünstigen und ist daher vor Anwendung dieses Mittels dringend zu warnen.)

Ueber die Anwendung des von Cords und Deininger empfohlenen Eisenvitriols liegen zwei Mittheilungen vor. Bei Anwendung desselben in einem Kessel des Breslauer Vereines[1]) gingen die Dampfmaschinen von Tag zu Tag schwerer, bis sie beinahe den Dienst versagten, und als man dieselben öffnete, fand man Cylinder und Schieber so verschmiert mit einer Masse von Eisenvitriol nebst Talg und Oel, auch die inneren Flächen von Rost so angegriffen, dass eine weitere Fortsetzung des Versuches unterbleiben musste. Die aus den Dampfkanälen und unter dem Cylinderdeckel entnommenen Massen enthielten nach Hulwa:

Feuchtigkeit	2,15
Fett	27,95
Eisenoxyd	61,44
Unlösliches (Sand)	8,46
	100,00

Die Bildung des Kesselsteines war dabei keineswegs gehoben. — Nach gef. Mittheilung (19. März 1881) von A. Büttner und Comp. in Uerdingen wurde bei einem stark inkrustirten Dampfkessel (Root'sches System) das Cords und Deininger'sche Verfahren zur Beseitigung des Kesselsteines angewendet. Nach einiger Zeit wurden zwei neue Siederohre eingesetzt und da zeigte es sich, dass beide schon nach 15stündiger Betriebszeit so stark zerfressen waren, dass sie wieder ausgewechselt werden mussten. Die Ausfressungen hatten bei 4 Millim. Tiefe scharfe Ränder, der übrige Theil der Rohre war stark geröthet. (Dass Eisenvitriol das Rosten der Kesselbleche sehr befördern würde, war vorauszusehen; vgl. Jahresb. 1880 S. 730.)

Zur Verhinderung der Kesselsteinbildung und zur Reinigung der Kessel will P. Alfieri in Neapel (D. R. P. Nr. 14,202) ein Gemisch von 250 Thl. kohlensaurem Baryum, 325 Thl. salpetersaurem Ammonium, 225 Thl. Chlornatrium und 200 Thl. Thierkohle in den Kessel bringen. (Alle diese Stoffe sind bereits früher angewendet[2]); salpetersaures Ammonium wird die Zerfressungen der Kesseltheile befördern und ist nicht zu empfehlen.)

W. Kayser in Ilmenau (D. R. P. Nr. 14,189) empfiehlt die Anwendung von fein zertheilten, specifisch leichten, vegetabilischen Stoffen, z. B. gemahlenem Korkholz, welche mit Chlorbaryum, Soda, Kali oder anderen zur Verhütung von Kesselstein verwendeten, chemischen Substanzen imprägnirt sind, zur Einführung in den Kessel als Mittel gegen Kesselstein. Nach Angabe des Patentinhabers ist die Wirkungsweise des Mittels wegen seiner dem Wasser fast gleichen specifischen Schwere

1) Mittheil. aus der Praxis des Dampfkesselbetriebes 1881 p. 58.
2) Ferd. Fischer: Chem. Technologie des Wassers p. 246.

derart, dass die präparirten vegetabilischen Partikelchen das Speisewasser gleichmässig durchsetzen, auf dasselbe chemisch wirken und bei dem nach und nach eintretenden Niederschlag sich gleichmässig mit den steinbildenden Substanzen lagern bezw. an den verticalen Heizflächen die steinartige Verbindung hindern. (Wenn sich unter günstigen Umständen die Wirkung dieses Mittels auch in dieser Weise äussern sollte, so ist doch damit sehr wenig gewonnen. Das Wasser muss gereinigt werden bevor es in den Kessel kommt.)

A. Dervaux in Brüssel (*D. R. P. Nr. 11,387) verbindet den Dampfkessel mit einem ausserhalb liegenden Schlammsammler, in welchem auch das Speisewasser die ausgeschiedenen Carbonate absetzen soll.

W. Heine in Zimmerhof-Coswig bei Meissen (*D. R. P. Nr. 11,661) will zur Reinigung des Kesselspeisewassers dem als Regen niederrieselnden Wasser Dampf entgegenführen. Als neu an diesem Vorschlage kann nur die Angabe bezeichnet werden, dass zur Beförderung des Schlammabsatzes mittels mechanischer Streuapparate gleichzeitig Kalk zugefügt werden soll. — G. H. Zschech in Indianopolis (*D. R. P. Nr. 12,817) construirte einen Vorwärmer unter Benutzung des Abdampfes der Maschine [1]).

Wie O. Bourjau (Jahresb. 1880 S. 731), so wollen auch K. und Th. Möller in Kupferhammer bei Brackwede (D. R. P. Nr. 10,893) Schwefelbaryum zur Reinigung des Speisewassers verwenden; doch leiten sie in das damit versetzte Wasser Kohlensäure ein, oder führen dem als Regen niederfallenden Wasser Feuergase entgegen. Der nach der Gleichung $CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$ (oder $CaS + CO_2 + HO = CaO,CO_2 + HS$) entweichende Schwefelwasserstoff wird von den Feuergasen mit fortgeführt. Um das bei der Reinigung ausgeschiedene schwefelsaure Baryum wieder zu Schwefelbaryum reduciren zu können, scheidet man aus dem Speisewasser zunächst die etwa vorhandenen Bicarbonate mittels Kalkmilch aus, lässt absetzen, fällt in einem zweiten Behälter das geklärte Wasser mit Schwefelbaryum und behandelt das abermals geklärte Wasser in einem dritten Behälter mit Kohlensäure.

K. und Th. Möller beschreiben ferner eine vollständige Anlage zur Reinigung von Kesselspeisewasser (*D. R. P. Nr. 12,496). Die Wasserpumpe *A* (Fig. 189) wird durch eine Zugstange *B* bewegt und damit gleichzeitig auch die mit dem Balancier *C* verbundene Pumpe *E* für Kalkwasser und *F* für Sodalösung. Der Hub der Kalkwasserpumpe ist veränderlich, indem man das Gleitstück *G* durch die mittels des Griffrades *H* bewegte Schraube dem Drehpunkt des Balancier nähert, oder von ihm entfernt. Der Hub der Sodapumpe ist unveränderlich angenommen, weil man die Lösung der Soda leicht von verschiedenem Gehalt herstellen kann. Bei Wässern, die einen

1) Vergl. Dingl. Journ. 241 p. *364.

schnell wechselnden Mineralgehalt haben, giebt man dieser Pumpe gleichfalls einen veränderlichen Hub. Die Vorrichtung zur Lösung des Calciumhydrates mittels Filtration besteht aus einem Kalkbehälter *A* (Fig. 190) mit Siebboden *a*, auf welchem der durch die Oeffnung im Deckel eingefüllte Kalk liegt. Der Behälter ist oben durch einen Deckel dicht geschlossen; an dem Boden und an dem Deckel sitzt je ein Stutzen, auf welchem je ein Zweiweghahn *D* aufgesetzt ist. Dieses Lösegefäss ist durch Rohre oben und unten mit zwei Filtern *F* und *G* verbunden, welche durch die an den Filtern befindlichen Zweiweghähne *D* mit einander vereinigt oder von einander abgeschlossen werden können. Das Wasser tritt zunächst durch das Filter *G* ein, um hier den etwa mitgeführten Schlamm abzusetzen, geht dann unten in den Kalkbehälter und durchströmt den auf dem Siebboden liegenden Kalkbrei.

Fig. 189.

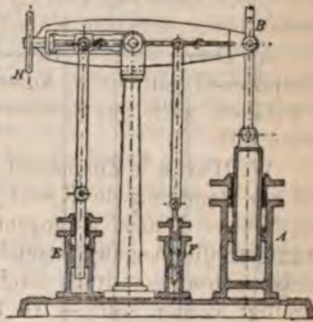
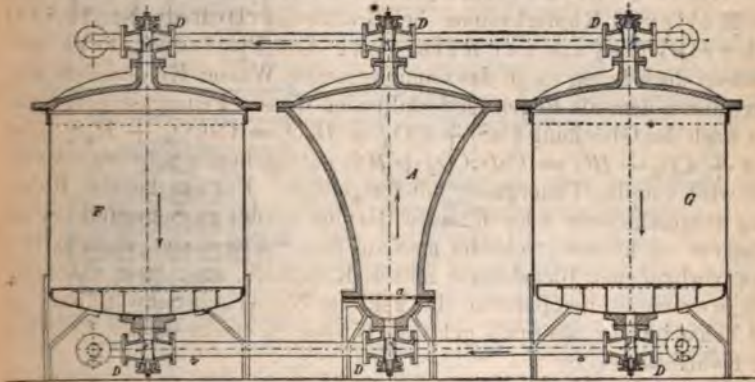


Fig. 190.



Die mechanisch mitgerissenen Kalktheilchen werden von dem Filter *F* zurückgehalten, so dass das Kalkwasser unten klar austritt. Hat sich das Filter ganz mit Schlamm gefüllt, so stellt man die Zweiweghähne *D* um, so dass das Wasser nun in umgekehrter Richtung den Apparat durchfliesst, also zuerst oben in das Filter *F* tritt, dann durch den Kalkbehälter geht, um in dem Filter *G* geklärt zu werden. Das Wasser löst hierbei den im Filter *F* abgesetzten Kalk.

Der in Fig. 191 (S. 856) dargestellte Apparat dient zum Mischen der Reagentien mit dem zu reinigenden Wasser und zum Absetzen des Schlammes aus demselben; er kann allein oder in Verbindung mit Fil-

tern gebraucht werden. Das zu reinigende Wasser tritt durch das Mischrohr *a* in das Absetzgefäss *A* ein und mischt sich hier mit der Lösung des ersten Fällungsmittels (Kalkwasser), welches bei *b* eintritt. Das gemischte Wasser steigt langsam auf, fliesst oben über die Scheidewand *E*, um demnächst durch das Mischrohr *n* in das Absetzgefäss *B* zu gehen. Unten auf dem Boden des Gefässes *A* befinden sich zwei

Fig. 191.

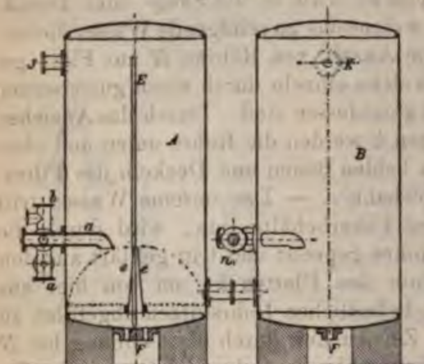
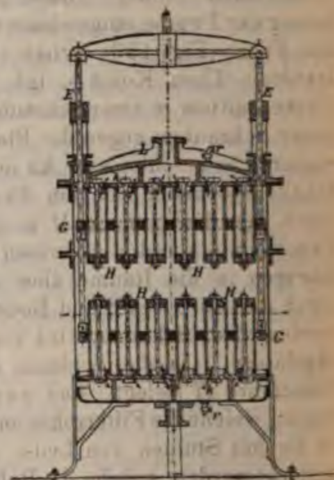


Fig. 193.



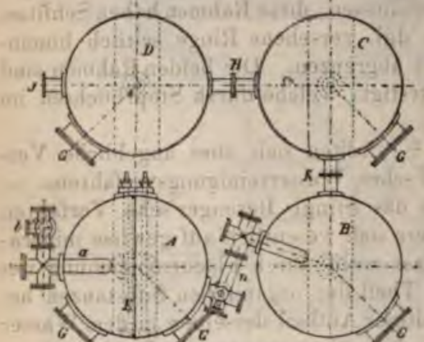


Fig. 192.



Fig. 194.

Klappen *e*, welche, sobald der Schlamm abgeblasen werden soll, niedergelegt werden, so dass das abfliessende Wasser nun gezwungen ist, durch den schmalen Spalt am Umfang zu strömen und den auf dem Boden liegenden Schlamm durch die Oeffnung *F* mitzureissen. Eine fernere Reinigung gestatten die Mannlöcher *G*. In dem Rohr *n* mischt sich das Wasser mit einem zweiten Fällungsmittel (meist Soda), um dann im Behälter *B* in derselben Weise wie im Absatzgefäss *A* aufzusteigen. Gleichzeitig findet hier ein weiteres Absetzen der entstandenen Niederschläge statt; das zum grossen Theil geklärte Wasser tritt oben durch

[illegible] das dritte Gefäss C ein, um hier langsam herabzusinken [illegible] ren Theil des Schlammes abzusetzen; es tritt dann [illegible] Stutzen H in das vierte Gefäss D, aus dem es [illegible] klärt abgeleitet wird; unter dem oberen [illegible] findet sich eine Blechscheibe, welche [illegible] anzen Querschnitt gleichmässig zu [illegible] Ringraum zwischen Blechscheibe und [illegible] Apparat wird in die Saug- oder Druck- [illegible] welche das zu reinigende Wasser liefert. [illegible] eine Anzahl von Röhren H aus Filz, ge- [illegible] o. dgl., welche einzeln durch einen gusseisernen [illegible] Schraube geschlossen sind. Durch das Anziehen [illegible] gegen die Platten k werden die Rohre unten und oben [illegible] schlossen. An den beiden Böden und Deckeln des Filter- [illegible] sich ein Probirhahn r. — Das unreine Wasser tritt [illegible] Rohrstutzen M in den Filterbehälter ein, wird durch die [illegible] pumpe durch die porösen Rohre gepresst und tritt geklärt aus den [illegible] in die Räume über unter den Platten k, um von hier aus [illegible] rch die am Deckel und Boden befindlichen Rohrstutzen abgeführt zu werden. Der Schlamm wird von Zeit zu Zeit durch die Oeffnung bei N abgelassen. Um den Schlamm abzuschaben, welcher die Oberfläche der Filterrohre H belegt, sind zwei eiserne gitterartige Rahmen G angebracht, welche die Filterrohre umschliessen; diese Rahmen haben Schlitze, in die mit Stulpen von Leder o. dgl. versehene Ringe seitlich hineingesteckt werden, welche die Rohre abgrenzen. Die beiden Rahmen sind an den beiden Zugstangen E befestigt, welche durch Stopfbüchsen im Deckel L abgedichtet sind.

J. Stingl[1]) und Kukla[2]) streiten sich über angebliche Verbesserungen des Berenger-Stingl'schen Wasserreinigungsverfahrens. — K. Zulkowsky[3]) zeigt, dass das Stingl-Berenger'sche Verfahren zum Weichmachen des Nutzwassers sich wesentlich auf gewisse mineralische Bestandtheile erstreckt, dass wohl durch Flächenanziehung des entstehenden Niederschlages ein Theil der organischen Substanzen beseitigt werden dürfte, aber ein weiterer Antheil derselben in dem Wasser verbleibt. Dass somit die Verwendung der sogenannten Condensationswässer der Verdampfapparate zum Speisen der Dampfkessel in Folge ihres Zuckergehaltes unthunlich ist, auch dann, wenn sie nach dem Stingl-Berenger'schen Verfahren gereinigt würden.

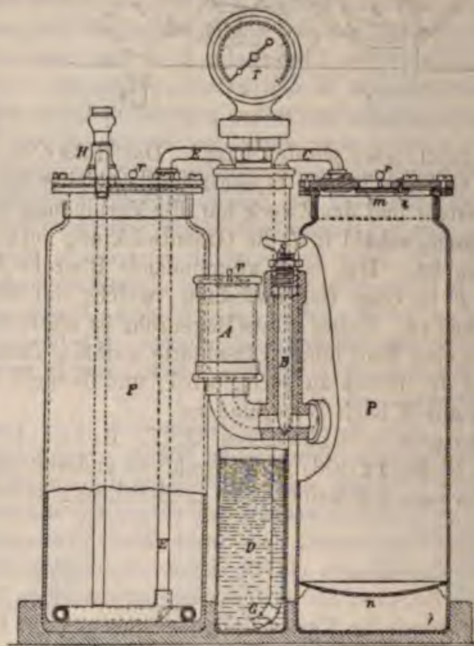
Mineralwasser. G. Tuchen in Schönebeck a. d. Elbe und C. Matthes in Gross-Salze (*D. R. P. Nr. 9474) schalten zwischen Säuregefäss und Entwickler einen Glashahn ein, um den Säurezufluss beobachten zu können. — Der Mineralwasserapparat von H. Willenberg in Breslau (*D. R. P. Nr. 7097) besteht aus drei

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 5 p. 282 und 424.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 5 p. 420.
3) Organ f. Rübenzucker in Oesterreich 1881 p. 417.

Abtheilungen, deren mittlere mit Eis gefüllt wird. Die e
seitlichen Abtheilungen enthält eine Lösung von 30 Grm. N
bicarbonat und 1 Grm. Kochsalz in 1 Liter Wasser, die
20 Grm. Weinsäure in 1 Liter Wasser. Beim Gebrauch trete
Flüssigkeiten durch einen Hahn mit doppelter Bohrung gemei
lich aus.

Der ebenfalls für Haushaltungszwecke bestimmte Mi
wasserapparat von H. Kirchmann in Hamburg (*D
Nr. 12,438) hat, wie aus Fig. 195 und 196 zu sehen, einen B
hälter *A* aus Glas, dessen Boden und Deckel aus verbleitem

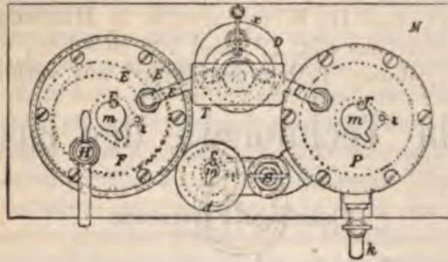
Fig. 195.



bestehen. Der Regulator *B* mit Stellschraube *S* dient zur Zuf
der Säure in den mit Kreide o. dgl. gefüllten Kohlensäure-Entwic
welcher aus Kupfer mit Bleifütterung gefertigt und mit Siebboden
Abflusshahn *k* versehen ist. Durch das Bleirohr *C* gelangt das
den unteren Theil des aus verbleitem Kupfer hergestellten
gefässes *D*, an welchem das Sicherheitsventil *x* und Manometer
gebracht ist und von wo aus das Rohr *E* das Gas in den unteren
des Glasgefässes *F* leitet, in welchem sich die Flüssigkeit b
welche mit K[illegible]lensäure versehen werden soll und dessen Entl
durch den [illegible]rschluss *H* stattfindet. Die Füllung der G

A, *P* und *F* geschieht durch Drehklappen *m*, welche in den zugehörigen Gefässdeckeln an deren unteren Seiten auf Zapfen *z* drehbar angebracht sind und aus verbleitem Messing mit darauf befestigter Gummidichtungsplatte bestehen. Jede Platte ist nach oben mit einem vorstehenden Knopf *r* versehen, wodurch die im Deckel befindliche Durchbrechung

Fig. 196.



geöffnet, bezieh. geschlossen werden kann. Das Rohr *C* ist am unteren Ende mit einem Gummischlauch *G* überzogen, welcher ein Stück über das Rohrende vorsteht und den Zweck hat, die Verbindung des Rohres *C* nach *P* zu schliessen, sobald in *P* die Gasentwicklung aufhört, oder zu schwach geworden ist. Das in *F* ausmündende Bleirohr *E* endet auf dem Boden von *F* in einer Bogenwindung, welche mit feinen Durchbohrungen versehen ist. Ueber dieses Bogenrohr ist ein Gummischlauch gezogen, welcher eine Zahl feiner Einschnitte enthält, damit sich diese schliessen, sobald der Druck zu gering wird, und dadurch jeden Rücklauf des Wassers aus *F* nach *D* verhindern.

Der Syphonverschluss von J. F. Beins in Groningen, Holland (*D. R. P. Nr. 12,008) ist dadurch von anderen ausgezeichnet, dass das Mineralwasser mit keinem Blei in Berührung kommt.

VI. Gruppe.

Chemische Technologie der Faserstoffe.

Thierische Faserstoffe.

Der Conditionirapparat für Faserstoffe von H. Hirzel[1]) besteht im Wesentlichen aus einem Gasometer, welcher zur Hervorbringung eines gleichmässigen Luftstromes durch Rohr *a* (Fig. 197) sich durch Emporziehen der Glocke immer wieder frisch mit Luft füllen lässt, einem mit Blei ausgefütterten, mit in Schwefelsäure getauchten

Fig. 197.



Bimssteinstücken gefüllten Behälter *B*, in welchem die durchströmende Luft von Wasser befreit wird, einer mit Aetzkali gefüllten Glasröhre *b*, die der Luft die letzten Spuren von Feuchtigkeit, sowie andere Verunreinigungen entzieht, einem Hygrometer *C*, an dessen Stand man erkennen kann, dass die Luft völlig entwässert ist, einem Paraffinbad *E*, das sich leicht durch einige Bunsen'sche Gasbrenner *e* auf 120 bis 125° erwärmen lässt und in welchem sich einerseits ein mit vielen Windungen versehenes Schlangenrohr, andererseits eine Anzahl von Einsetzhülsen *F* zur Aufnahme der Trockencylinder *G* befindet. Das Schlangenrohr im Paraffinbade steht mit der vom Hygrometer *C* abgehenden Luftleitung *D* in Verbindung und dient dazu, die zuströmende trockene Luft auf 120 bis 125° zu erwärmen. Von dem Schlangenrohre im Paraffin-

1) Civilingen. 1880 p. *581.

bade gehen so viele Abzweigungen ab, als sich Einsetzhülsen für Trockencylinder im Bade befinden. Diese Abzweigungsrohre treten als Bogen *h* aus dem Paraffinbade heraus, um an dieser Stelle mit einem zugänglichen Abschlusshahne versehen werden zu können. Dann geht je ein Abzweigungsrohr bis zum Boden je einer der Einsetzhülsen *F* und mündet in Form eines Conus auf der Mitte des Bodens im Innern der Einsetzhülse aus. Die aus Neusilber angefertigten, luftdicht verschliessbaren Trockencylinder *G* passen genau in die Einsetzhülsen *F* und setzen sich, wenn man sie unten öffnet und in die Hülsen einsenkt, so genau auf den unten vorstehenden Conus des einmündenden Abzweigrohres *h* der Luftschlange, dass alle Luft, die durch das Rohr *h* strömt, durch den Trockencylinder *G*, welchen man auch oben etwas öffnet, hindurchströmen muss. Die Trockencylinder *G* werden nun mit den etwa 150 Grm. schweren Proben der zu untersuchenden Wolle gefüllt, dicht verschlossen, gewogen und, nachdem man unten die Verschlusskappe abgeschraubt hat, in eine der Hülsen *F* des Paraffinbades eingesenkt, so dass der Cylinder auf dem erwähnten Conus in der Hülse aufsitzt; dann lüftet man etwas die obere Verschlussklappe des Trockencylinders und öffnet den Hahn des entsprechenden Luftzuführungsrohres *h*. Infolge dessen strömt nun eine ziemliche Menge von auf 120° erwärmter wasserfreier Luft durch den Trockencylinder, der überdies dadurch, dass er in der Hülse *F* sitzt, auch von aussen auf 120° erwärmt wird. In etwa $^1/_2$ Stunde ist die in den Trockencylinder eingefüllte Wolle vollkommen wasserfrei geworden. Nun schliesst man den Hahn des Luftzuführungsrohres *h* ab, hebt den Trockencylinder aus der Hülse *F* heraus, setzt ihn auf das Gestell *M* so auf, dass seine untere Oeffnung auf den Conus des unter dem Gestell angebrachten Luftzuführungsrohres *d* zu sitzen kommt und öffnet den Hahn dieses Luftzuführungsrohres. Infolge dessen strömt jetzt durch den Cylinder trockene, aber nicht erwärmte Luft und in diesem Luftstrome nimmt in Zeit von etwa $^1/_2$ Stunde der Cylinder nebst Inhalt wieder die Zimmertemperatur an. Nun wird der Cylinder oben und unten verschlossen und gewogen.

Um Wolle oder Gewebe u. dgl. zu entfetten, will Th. J. Mullings in London (*D. R. P. Nr. 13,262) die Stoffe in einem mit Deckel verschlossenen Schleuderapparat mit Schwefelkohlenstoff ausziehen. Ist die Lösung beendet, so wird das überschüssige Lösungsmittel durch Ausschleudern abgeschieden, worauf man in demselben Apparat die Stoffe noch mit Wasser behandeln kann. (Voraussichtlich wird dieses Extractionsverfahren mit grossem Verlust an Lösungsmitteln verbunden sein.) — L. Cauzique in Berlin (*D. R. P. Nr. 13,993) will die Wolle zum Entfetten und Reinigen mit Kohlensäure oder kohlensäurehaltigem Wasser behandeln.

Carbonisirapparat. Nach T. Ganderth in Bar, Elsass (*D. R. P. Nr. 13,171), gelangt das zum Carbonisiren bestimmte Gas durch Schlitzröhren *n* (Fig. 198 S. 862) in den innen mit Blei, Thon oder Glas ausgekleideten Kasten *A*. An den Stellen *D* und *d*, wo das Gewebe

ein- bezieh. austritt, sind Kautschukstreifen angebracht, welche sich dicht an die Flächen des Gewebes x anlegen, so dass kein Gas entweichen kann. Die Walzen c werden durch die Bewegung des Gewebes x, die Walzen C aber mittels Kegelgetriebe in Umdrehung gesetzt. Dieselben sind mit ihrem einen Zapfen in Lagern aus Steingut, Glas oder Porzellan und mit ihrem anderen durch die Wand des Apparates hindurchgehenden Zapfen in Stopfbüchsen gelagert, welche gross genug sind, um das Einsetzen und Herausnehmen der Walzen behufs Ausbesserung derselben zu gestatten. Auf einer verticalen Welle sitzen ebenso viele Kegelgetriebe, als Walzen C vorhanden sind, zur Drehung der letzteren. Die Walze G hebt das auf der Bank N liegende Gewebe allmählich und führt es über die Spannstäbe F hinweg bei D in den Kasten A. Den zweiten

Fig. 198.



Fig. 199.



durch eine Dampfschlange S geheizten Kasten B durchzieht das Gewebe von unten nach oben. Die durch die Wärme ausgetriebenen Gase werden durch einen Luftsauger von der Hauptleitung E aus, welche mit den Oeffnungen m verbunden ist, entfernt. Eine mit Kratzenbeschlag versehene Walze e zieht das Gewebe aus dem Apparat, worauf es durch die Flügelwalze J auf die Bank H abgelegt wird. Der Siebboden hat den Zweck, das Ende des Gewebestückes, sobald es die Dichtungsstreifen D verlassen hat, vor der Berührung mit der Heizschlangenröhre zu schützen. Zum Carbonisiren von Wolle und Abfällen wird das Gas durch das Rohr n (Fig. 199) zugeführt und an 4 Stellen mittels der Rohrstutzen e in die Kammer A geleitet, in welcher auf sieben über einander angeordneten Hürdenlagen die zu carbonisirenden Stoffe ausgebreitet sind. Die einzelnen Holzhürden sind mit einem schützenden Firniss oder mit Pferdehaargewebe überzogen. Hat das trockene kalte Gas genügend gewirkt, so schliesst man den Hahn in dem Rohr n und öffnet den Schieber

in dem Rohr *H*, durch welches nun heisse Luft eingetrieben wird. Gleichzeitig öffnet man den Schieber *m* im oberen Theil des Apparates. Die allmählich durch die Schichten des Stoffes von unten nach oben hindurch dringende Wärme nimmt das vom Stoff aufgenommene Gas auf ihrem Wege mit und entweicht mit letzterem durch die Oeffnung *m* in den Abzugskanal *E*. Wird am Ende dieser Behandlung ein schwacher Strom von trockenem Ammoniakgas durch die Kammer, von welcher aus die Wärme in den Apparat getrieben wird, geleitet, so erhält man einen vollständig vom Gas befreiten Stoff. — G. Sirtaine in Verviers, Belgien (*D. R. P. Nr. 11,376), führt das mittels Rollen straff gespannte Gewebe ebenfalls durch einen mittels Dampfschlange erwärmten Kasten, während das betreffende Gas mittels Gebläses eingetrieben wird.

Um kurze, rauhe Thierhaare wie Wolle zum Verspinnen, Verweben oder Verfilzen geeignet zu machen, soll man sie nach G. Hamilton in Brooklyn, Amerika (D. R. P. Nr. 10,415), mit einer dünnen Alkalilösung, dann mit verdünnter Säure behandeln.

Die Beschwerung der Seide besteht bekanntlich darin, dass man auf der Seidenfaser Metallsalze, theils ausschliesslich zum Zwecke der Gewichtsvermehrung, theils aber auch gleichzeitig als Färbemittel fixirt, und dient namentlich das Eisen in Form von Berlinerblau oder auch von catechusaurem Eisen, sowie ferner das Blei, hauptsächlich in Gestalt von pikrinsaurem Blei, dem letzteren Zwecke. Lediglich zur Beschwerung sind namentlich Bleipräparate (Bleizucker), Zinnsalze, ja sogar Schwerspath im Gebrauch (vgl. Jahresb. 1879 S. 1096; 1880 S. 786).

Nach Lenssen[1]) ergiebt sich bei der Behandlung des rohen Coconfadens ein Gewichtsverlust von etwa 20 Proc., und zwar 10,2 Proc. Wasser, 12,5 Proc. durch die Entschälung. Die Prüfungs- und Versuchsanstalt Karlsruhe[2]) meint nun, dass der Fabrikant berechtigt sei, diese Gewichtseinbusse wieder durch die aufgetragene Farbe zu ersetzen. Zu diesem Zwecke wird die Seide nach einander in Bäder von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, von Blutlaugensalz und Catechusäure haltigen Pflanzenextracten eingetauscht; es schlägt sich dadurch auf der Faser Berlinerblau und gerbsaures Eisen nieder, und zwar ergiebt sich nach Lenssen eine Zunahme durch Berlinerblau von 4 Proc., durch catechusaures Eisen von 19,6 Proc., zusammen also von 23,6 Proc., so dass bei dieser Behandlung ein Uebergewicht von nicht einmal 1 Proc. erzielt wird. Durch häufiges Wiederholen der Operation kann allerdings die Beschwerung bis zu 23 Proc. Uebergewicht über das Gewicht der ursprünglichen Rohseide gesteigert werden, jedoch liegt dann fraglos, sobald die Beschwerung grösser ist, als die durch das Reinigungsverfahren der Rohseide bedingte Gewichtseinbusse, ein Betrug vor. Was nun das

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1869 p. 321.
2) Badische Gewerbezeit. 1881.

zweite Beschwerungsmittel, die Bleipräparate, anlangt, so ist natürlich eine Gewichtsvermehrung über etwa 25 Proc. hinaus schon von vornherein als unstatthaft zu bezeichnen. Die von der Karlsruher Prüfungsanstalt untersuchten Seidenproben liessen nach Abzug der Asche für Seide noch 34,8 bez. 26,1 Proc. Asche mit 24,4 bez. 18,7 Proc. Bleioxyd. Auf Bleizucker berechnet würde dies noch eine entsprechend höhere procentische Beschwerung ergeben. Es fragt sich nun, namentlich bei der zweiten Sorte, ob dieselbe als gefälscht zu betrachten sei. Es scheint auch das Beschweren mit Bleipräparaten sehr oft angewendet zu sein, so dass man eine ganze Anzahl von Vorschriften für Bleibeschwerung findet, von denen einige die fast unglaubliche Erschwerung von 150 Proc. und darüber ermöglichen. Das Fixiren von Bleisalzen auf der Gespinnstfaser soll, abgesehen von der Gewichtsvermehrung, jener auch einen satteren Glanz und ein griffigeres Aeussere geben, und es wird von Seiten mancher Fabrikanten diese Anforderung, welche das Publikum nun einmal an die Seide stelle, als Entschuldigungsgrund für das Beschweren vorgeschoben, und deshalb, wie auch um der Allgemeinheit ihrer Anwendung willen, eine solche, so lange sie sich nur nicht über die Maximalgrenze von 25 Proc. erhebt, nicht als Verfälschung oder Betrug angesehen. Das kaiserliche Gesundheitsamt in Berlin hat dagegen (18. Febr. 1881) das Beschweren von Seidenstoffen und Nähseide mit Bleipräparaten für schädlich und strafbar erklärt.

Zur Untersuchung gemischter Gewebe legt man nach A. Remont[1]) dasselbe 15 Minuten lang in eine 5procentige Salzsäure, kocht auf, wäscht, trocknet und trennt nun wo möglich Kette und Schuss. Beim Verbrennen eines Fadens geben nun Wolle und Seide einen Geruch nach verbranntem Horn, Pflanzenfasern nicht. Seide löst sich in einer concentrirten Lösung von Chlorzink, Wolle in Natronlauge. Man kocht nun 3 Proben von je 2 Grm. des Gewebes in 200 Kubikcentim. 3procentiger Salzsäure, um die Appretur zu entfernen, wäscht mit Wasser und presst aus. Dabei wird der Farbstoff am leichtesten von der Baumwolle gelöst, schwieriger von der Wolle und sehr unvollständig von der Seide. Zwei dieser Proben werden nun 1 bis 2 Minuten in eine siedende Chlorzinklösung von 60° B. getaucht, bestehend aus 1000 Th. Chlorzink, 850 Th. Wasser und 40 Th. Zinkoxyd. Der Gewichtsverlust der mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser gut gewaschenen Proben giebt den Gehalt des Gewebes an Seide. Schliesslich wird eine der Proben in 60 bis 80 Kubikcentim. Natronlauge von 1,02 spec. Gew. 15 Minuten lang auf 100° erhitzt, gut ausgewaschen und getrocknet. Der Gewichtsverlust giebt den Gehalt an Wolle.

Nach dem Jahresberichte der Handelskammer zu Crefeld für das Jahr 1880 ergab die Rohseidenernte der beiden letzten Jahre:

---

1) Journ. de pharm. et de chim. 4 p. 135.

	1879	1880
Italien	1,330,000 Kilogrm.	2,800,000 Kilogrm.
Frankreich . .	376,460	527,350
Spanien . . .	40,000	70,000
Türkei . . .	151,000	175,000
Syrien . . .	171,000	193,000
Griechenland .	23,000	16,000
Persien . . .	295,000	330,000
	2,386,460 Kilogrm.	4,111,350 Kilogrm.

Die Zufuhren betrugen von:

China	4,310,000 Kilogrm.	4,631,000 Kilogrm.
Japan . . .	894,500	950,000
Bengal . . .	581,000	486,000
	5,785,500 Kilogrm.	6,067,000 Kilogrm.
Insgesammt also	8,171,960 gegen	10,178,350 Kilogrm. Grège.

Pflanzenfasern.

Um die Fasern von Nessel, Flachs, Hanf, Jute u. dgl. nfähig zu machen, soll man sie nach B. Thümmler und Seidel in Dresden (D. R. P. Nr. 11,729) in eine 10procentige nilch legen, mit verdünnter Natronlauge kochen, mit Chlorkalk hloräther, oder Chlormagnesia (bezieh. Chlorkalk und Bittersalz) hlorsäure bleichen, dann durch ein Säure- und ein Sodabad ziehen chliesslich noch Glycerindämpfe darauf einwirken lassen.

Um aus der Ramie (Urtica utilis) im grünen Zustande die nstfaser ohne Rösten zu gewinnen, soll man nach P. A. Favier rr. P. vom 10. Febr. 1880) die Ramie in grosse Holzkasten packen un mittels eines Dampfkessels Wasserdampf einführen. Wenn die frisch ist, kann man die Operation als beendet ansehen, sobald ampf durch die Fugen des Kastens tritt, ist sie über 8 Tage geten, so muss der Dampf länger eingeführt werden. Die nach dieser dlung von den holzigen Stengeln befreiten Spinnfasern bewahren rsprüngliche Parallelität und erleichtern somit das später vorzunde Hecheln.

Chinagras. Von der Chinagras-Manufaktur in Zittau wurden Bayr. Gewerbemuseum [1]) 15 verschiedenfarbige Proben von Chinarn eingesandt, welches sich durch seidenartigen Glanz, Feinheit chönheit der Farbe auszeichnet und das in Folge dieser Eigenen verbunden mit sehr grosser Festigkeit in neuerer Zeit wieder in hme kommt. Das Chinagrasgarn ist schon lange bekannt und besonders in den 60er Jahren, zur Zeit des amerikanischen Krieges, mlicher Menge an Stelle der damals theueren Leinengarne als material benutzt, verschwand aber nachher wieder vom Markte. hinagras wird aus China bezogen, nachdem es dort einer Art Naturunterworfen, wodurch die äussere Schale oder Rinde der Stengel

1) Mittheil. des Bayer. Gewerbemuseums 1881 p. 178.

mürbe wird und sich dann nebst den kleinen Seitenästen und Blättern leicht abstreifen lässt. In der Zittauer Fabrik wird die rohe Nessel zunächst nach Länge der Stengel, sowie nach Farbe und Härte sortirt, dann auf Maschinen gebrochen. Hierauf wird der Rohstoff in Laugenbäder gebracht, worin er längere Zeit weichen muss, dann in Kesseln unter Druck von mehreren Atmosphären gekocht, worauf er wieder in einige Bäder von verschiedenen Temperaturen gelangt, noch einer Behandlung mit Chloräther und Schwefligsäure-Dämpfen unterliegt und schliesslich mechanisch zu Gespinnsten weiter verarbeitet wird, über welche A. Zische[1]) Mittheilungen macht.

J. Möller[2]) berichtet über eine Ananasfaser von Ananassa Sagenaria, deren Verwendung zu Gespinnsten oder Papier jedoch ziemlich aussichtslos erscheint. — A. Coste[3]) will einen neuen Faserstoff aus der Rinde des Maulbeerbaumes herstellen.

Nach weiteren Versuchen von Bevan und C. F. Cross[4]) über die Chemie der Bastfasern (Jahresb. 1880 S. 747) giebt der, der aromatischen Gruppe angehörende Bestandtheil der Bastfasern durch Schmelzen mit Kali Protocatechusäure und Phloroglucin, steht daher den Gerbstoffen nahe.

Zerstörung von Geweben. Wie Balland[5]) berichtet, wurde eine grosse Sendung Hanfgewebe, welches eine gelbliche, Eisenoxyd haltige Appretur hatte, in kurzer Zeit mürbe. Angeblich hatte sich in der Wäsche durch die Schwefelalkalien haltige Soda Schwefeleisen gebildet, welches sich an der Luft zu Sulfat oxydirte und dabei die Faser zerstörte (die Zerstörung kann auch durch Sauerstoffübertragung des Eisenoxydes bewirkt sein)[6]).

Herstellung von Glanzfasern. Die Fasern des mexikanischen Fiber oder Tambico, auch „Itzle" genannt, benutzt man schon seit Jahren als Ersatz für Borsten und Rosshaare. Um ihnen eine glänzend schwarze Farbe zu ertheilen, tauchen sie S. Metzger und Söhne in Mannheim (D. R. P. Nr. 11,917) nach dem Schwarzfärben in ein leichtes schwefelsaures Bad, ziehen sie nach einer Weile durch ein starkes Sodabad und poliren sie mit einer Glanzmaschine.

Produktion und Verbrauch von Baumwolle[7]). In ihrem Jahresbericht über den Baumwollenhandel des Erntejahres 1880/81 schätzen Ellison und Comp. in Liverpool den Gesammtverbrauch der Baumwolle in Grossbritannien während der 12 Monate bis zum 30. September 1881 auf 3,572,000 Ballen von je 181,36 Kilogrm. (400 Pfund engl.) gegen 3,550,000 Ballen im Jahre 1879/80 und 2,843,000 Ballen im Jahre 1878/79. Bezüglich des Verbrauches auf dem Continent wird derselbe im Jahre 1879/80 auf 2,750,000 und

1) Deutsche Industriezeit. 1881 p. 381.
2) Dingl. Journ. 240 p. *232.
3) Journ. de fabr. de pap. 1881 p. 28.
4) Chemic. News 43 p. 160; 44 p. 64.
5) Compt. rend. 92 p. 462.
6) Vergl. Dingl. Journ. 155 p. 31; 162 p. 46.
7) Vergl. Dingl. Journ. 239 p. 411; 241 p. 156; 242 p. 453.

im Jahre 1880/81 auf 2,956,000 Ballen geschätzt. Folgende Ziffern ergeben die Zunahme der Zahl der Spindeln während des Jahres 1880/81:

	1880	1881	Zunahme
Europäischer Continent . .	20,805,000	21,245,000	440,000
Grossbritannien	39,750,000	40,100,000	350,000
Vereinigte Staaten	11,500,000	11,875,000	375,000

Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

Zum Bleichen von verarbeiteter Baumwolle, namentlich von Baumwolle auf Bobbinen, werden nach J. A. Engeler in Winterthur, Schweiz (D. R. P. Nr. 12,127), die gefüllten Bobbinen in einen geschlossenen, mit Blei o. dgl. ausgefütterten Behälter gebracht, welcher bei 3 Meter Länge, 2 Meter Höhe und 1,5 Meter Tiefe 150 Kilogrm. Baumwolle fasst. Dieser Behälter steht durch ein Kautschukrohr mit einem Apparat in Verbindung, in welchem man aus einem Gemenge von 1 Th. ungelöschtem Kalk, 1 Th. Chlorkalk, 1 Th. Weingeist oder Essigsäure und 4 Th. Wasser mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure etwa 2,5 Kubikm. Chloroformdämpfe entwickelt, welche man unter einem Druck von etwa 2 Atm. 2 Stunden lang auf die Baumwolle einwirken lässt, worauf die Bleichung vollendet ist. Nun leitet man ein Gemenge von Wasserstoff, Kohlensäure und Aetherdämpfen ein, worauf nach Verlauf von 15 Minuten jeder Geruch aus den Bobbinen entfernt ist und dieselben dem Verkauf übergeben werden können.

Um Jute zu bleichen, soll dieselbe nach A. Girardoni (Engl. Pat. 1879 Nr. 3359) in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kaliumdichromat gebracht, sodann mit Chlorkalk oder unterschwefligsauren Alkalien und schliesslich mit übermangansaurem Kalium behandelt werden.

Nach J. M. Clement[1]) werden die zu bleichenden Gewebe zur Entfernung der Schlichte in mit Hefe versetztes Wasser getaucht und nach beendeter Gährung in ein Oxydationsbad gebracht, welches aus 1000 Liter Wasser mit 0,5 Kilogrm. eines oxydirenden Salzes besteht. Zur Herstellung dieses Salzes werden 670 Grm. übermangansaures Kalium und 330 Grm. dichromsaures Kalium oder 450 Grm. übermangansaures Kalium, 100 Grm. dichromsaures Kalium und 390 Grm. schwefligsaures Natrium in Wasser gelöst und zur Krystallisation verdampft, wobei angeblich keine Zersetzung eintreten soll. Nach 1 Stunde kommt der Stoff in ein zweites Bad, bestehend aus 1000 Liter Wasser, 1500 Grm. schwefligsaures oder unterschwefligsaures Salz, 750 Grm. Schwefelsäure oder 875 Grm. Salzsäure und 250 Grm. kohlensaures Natrium oder Kalium. Nach 2stündiger Berührung spült man und bringt den Stoff in ein Bad von 370 Grm. unterchlorigsaurem Natrium, 2500 Grm. kohlensaurem Natrium und 1000 Liter Wasser. Die Entfärbung von Baumwolle ist nach 8 bis 10 Stunden meistens erreicht; man hat nur

1) Industrieblätter 1880 p. 341.

noch zu spülen, ein zweites Bad 1 Stunde lang anzuwenden, wieder zu spülen und wie gewöhnlich zu appretiren. Bei Leinwand sind diese Operationen in derselben Reihenfolge zu wiederholen.

Der mechanische Chlorbleichapparat von Ch. Féron in Condé sur Noireau, Frankreich (*D. R. P. Nr. 12,749), bezweckt, die Handarbeit durch mechanische Vorrichtungen zu ersetzen und das Chlorgas vollständiger auszunutzen, als dies bisher geschah. Die beiden Hauptbestandtheile, der in einem mit Glasscheiben versehenen Kasten eingeschlossenen Maschine sind der Aufgusswagen und die Pumpe; ersterer hat den Zweck, auf die in der Kufe befindliche Waare die Bäder von Chlor und Säure in flüssiger Form gleichmässig und ununterbrochen zu verbreiten, welche derselben mittels der Pumpe aus einer neben dem Kasten aufgestellten Kufe zugeführt werden. Der mittels eines entsprechenden Getriebes und endlosen Ketten über den Kasten hin und her geführte Aufgusswagen ist am zweckmässigsten aus Hartgummi oder aus Holz mit einem Ueberzug von Guttapercha gefertigt. Der Pumpenkolben besteht am besten aus demselben Material, der Pumpenkörper aus Glas oder Porzellan von genügender Stärke. Die Rohrverbindungen bestehen aus Kautschuk oder Guttapercha mit eingelegter Spirale [1].

G. Ledebur [2]) bespricht die Bleiche der Leinengarne mittels Chlorkalklösung. Die Garne werden mit Sodalösung gekocht, dann eine Nacht in ein Chlorbad gebracht. Nach beendigter Bleiche erhalten die Garne ein Bad aus schwacher Seifenlösung mit Zusatz von etwas Ultramarin oder Anilinblau. Die Verluste beim Garnbleichen betragen durchschnittlich Proc.

Garnnummer	6	10	20	30	40	60
1/4 Bleiche	25	23	21,5	20	19	18
1/2 „	27	25	23	21,5	20,5	19,5
3/4 „	29	26,5	24,5	23	22	21
voll „	31	28	26	24,5	23	22

Wasserstoffsuperoxyd als Bleichmittel wird von P. Ebell [3]) empfohlen (vgl. Jahresb. 1880 S. 349). Sämmtliche Stoffe, welche mit Wasserstoffsuperoxyd gebleicht werden sollen, müssen einer Vorbereitung unterworfen werden, um völlige Benetzbarkeit derselben durch die wässerigen Wasserstoffsuperoxydlösungen hervorzurufen. Es müssen sämmtliche Fette, Schweiss und die anhängenden Unreinigkeiten entfernt werden. Als beste Mittel haben sich zunächst, neben Bädern von guter Seife, etwa 3 bis 5procentige Lösungen von kohlensaurem Ammon bewährt, in manchen Fällen auch andere Lösungsmittel, wie

1) Dingl. Journ. 241 p. *193.
2) Maschinenconstruct. 1881; Industrieblätter 1881 p. 345.
3) Vortrag im Hannover. Bezirksver. deutscher Ingen. December 1881.

Schwefelkohlenstoff, Benzin, Aether u. dgl. Die 10volumprocentige, wässerige Lösung des Wasserstoffsuperoxyds wird mit einigen Tropfen Ammoniak thunlichst neutralisirt und dann direkt als Bleichbad benutzt. Bei laufendem Bleichprocess empfiehlt es sich, eine Reihe von Bädern zu benutzen, die systematisch vom schwächsten aus anfangend von dem zu bleichenden Gegenstande durchzogen werden. Es ist das Licht abzuhalten und die Temperatur nicht über 25° zu steigern. Oder es werden die vorbereiteten Stoffe in die Wasserstoffsuperoxydlösung eingetaucht, nachdem sie von der Flüssigkeit völlig durchdrungen, herausgenommen und einer langsamen Trocknung in bewegter, nicht über 20° warmer Luft unterworfen. Die Bleichung schreitet bei Verdunstung des Wassers und damit eintretender Concentration der Wasserstoffsuperoxydlösung energisch vor.

Haare werden in einer Lösung von 3 Th. kohlensaurem Ammon auf 100 Th. Wasser bei 30° 12 Stunden digerirt, gespült, mit Seife nachgewaschen und mit einer neuen Lösung von kohlensaurem Ammon völlig entfettet. Derartig vorbereitet, werden sie in ein Wasserstoffsuperoxydbad versenkt, welches mit Ammoniak völlig neutralisirt ist. Sie bleiben entweder in dem Bade liegen, bis genügende Bleiche erzielt ist, oder aber sie werden im Zimmer bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, worauf man das Eintauchen wiederholt. Die Bäder sind erst dann völlig ausgenutzt, wenn einige Tropfen übermangansaures Kali eine bleibende rothe Färbung darin hervorrufen. Es gelingt nicht, schwarze Haare völlig weiss zu bleichen, die Färbung schwindet nur bis zum lichten goldblond.

Federn werden in ein Bad von kohlensaurem Ammon gebracht, welches auf 100 Th. Wasser 1 bis 2 Th. Salz enthält, und darin bei mässiger Bewegung 12 Stunden bei 20° belassen. Hierauf werden sie in einem lauen Bade von Marseiller Seife bewegt und endlich mit kalkfreiem Wasser gut gespült. Kochende oder heisse Flüssigkeiten sind auszuschliessen. Auch die Behandlung mit reinem Benzin und Aether hat sich gut bewährt. Für die Federn ist nur das Bleichen in Bädern anwendbar. Dieselben sind neutral zu machen und dürfen nicht in Metall- oder Holzgefässen angesetzt sein, es eignen sich dazu irdene oder Steingut-Satten am besten. Nach vollendeter Bleiche werden die Federn langsam bei niederer Temperatur und bewegter Luft unter wiederholtem Durchklopfen getrocknet. Bei höheren Temperaturen treten leicht Leimbildungen ein, wodurch die feinsten Fäserchen zusammenkleben. Sehr gute Resultate sind zu erzielen durch Eintauchen der gebleichten, nassen Federn in Alkohol; er scheidet die leimartigen Gebilde unlöslich ab und verdunstet bei ganz niederer Temperatur; die Feder erscheint alsdann wollig und schön. Ferner ist Wasserstoffsuperoxyd das beste Bleichmittel für die Seide; das störende Braun wird auf ein wenig bemerkbares, angenehmes Gelb reducirt. Nach dem Degummiren der Rohseide durch Behandlung mit Seifenbädern verschiedener Concentration, zuletzt Kochen mit concentrirten Seifenlösungen empfiehlt sich

eine Nachbehandlung mit kohlensaurem Ammoniak. Die entschälte Seide ist dann nach demselben Verfahren wie bei den Haaren erwähnt, mit Wasserstoffsuperoxyd zu behandeln. Auch hier hat sich Alkohol, unter Umständen mit wenig Glycerin versetzt, für die Nachbehandlung bewährt. In entsprechender Weise können Knochen, Elfenbein und ähnliche Stoffe, selbst Zuckersäfte u. dgl. gebleicht werden.

Bei der Wäsche wollener Stoffe[1]) sollen die benutzten Flüssigkeiten so heiss als möglich sein. Zur Entfernung von fettigem Schmutz (Schweiss u. dgl.) nützt Borax so wenig, dass seine Anwendung Verschwendung sein würde; Seifenlösung ist allein schon besser, doch am besten Seifenlösung mit Salmiakgeist. Letzterer bewirkt Wunder in schneller Auflösung des Schmutzes an bestimmten schwer zu reinigenden Stellen wollener Unterjacken u. dgl., hebt und erfrischt auch bunte Farben, bewährt sich überhaupt ganz vorzüglich. Dagegen kommt zur Wäsche weisser Wollsachen nichts anderes an Wirkung dem Borax auch nur nahe; eine Seifenlösung mit Borax kochend heiss angewandt, giebt weissen Wollwaaren eine Lockerheit und blendendes Weiss, die sie oft neu nicht so rein besessen haben. Soll das Einlaufen gänzlich vermieden werden, ja, sogar die Sachen lockerer und weiter als sie neu waren, werden, so muss das schnellste Trocknen vorbereitet werden, indem man sie wiederholt zwischen weichen Drelltüchern trocken drückt. In keinem Falle dürfen wollene Waaren in der Sonne trocknen, sonst werden sie dicht und hart, sondern am besten in mässigem Luftzug; im Winter im warmen Zimmer, dem Ofen nicht allzu nahe.

W. Smith in Rusholme (Engl. P. 1880 Nr. 2025) empfiehlt als Reinigungsmittel für Gewebe u. dgl. leichtsiedende Mineralöle mit Chlorgas zu behandeln, mit Kalkmilch und Natron zu schütteln und dann zu rectificiren.

Appretur. Einen Stärkeapparat in Verbindung mit Spann- und Trockenvorrichtung construirten Gebr. Höppner in Plauen (*D. R. P. Nr. 12,177)[2]).

Mehrere Proben im Handel vorkommender Glanzstärke bestanden nach F. Gantter[3]) aus Stärke und Borax in wechselnden Verhältnissen. Erwärmt man Stärke mit Boraxlösung, so werden die Schichten der Stärkekörnchen zerstört und man erhält eine fast klare Flüssigkeit, in welcher die Stärke anscheinend gelöst ist. Eine solche Lösung durchdringt nun das Stück vollständig und es wird deshalb beim Trocknen die Stärke nicht mehr allein auf der Oberfläche, sondern in der Faser selbst abgelagert; diese Wirkung wird noch dadurch verstärkt, dass ausser der Stärke zugleich auch noch Borax in fester Form auf der Faser sich abscheidet. Dieser Umstand gebietet aber Vorsicht im Gebrauch dieser Mischungen, da, wenn zu viel Borax verwendet wird, die Wäsche leicht brüchig wird. — Zur Herstellung von flüssigem

1) Musterzeit. 1881 p. 196.
2) Vergl. Dingl. Journ. 240 p. *192; 241 p. *103, *191; 242 p. *420.
3) Gewerbebl. aus Württemberg 1880 p. 100.

Stärkeglanz[1]) werden 1 Th. Walrath, 1 Th. arabisches Gummi, 1 Th. Borax, 2,5 Th. Glycerin und 24,5 Th. Wasser unter Zusatz von etwas wohlriechendem Spiritus zu einer Emulsion verrieben. Dieselbe wird als Zusatz zu der gekochten Stärke empfohlen (vgl. Jahresb. 1880 S. 793).

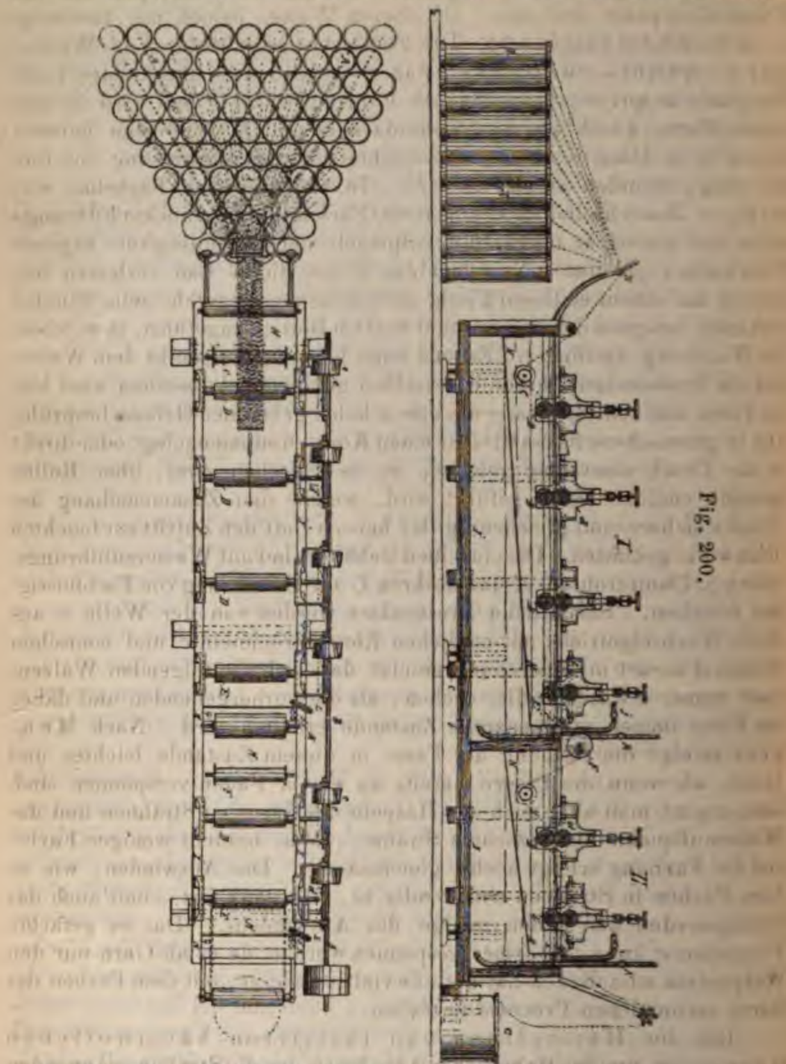
Zur Animalisirung der vegetabilischen Pflanzenfaser empfiehlt L. Bonneville in Paris (*D. R. P. Nr. 16,036) die Pflanzenfaser mit einer Lösung von mit Salpetersäure nitrirtem Zucker in Essigsäure zu tränken, oder aber in Zuckerlösung zu tauchen und nun Salpetersäuredämpfe einwirken zu lassen. Solche mit Nitrozucker behandelten Fasern sollen sich beim Färben wie thierische Faserstoffe verhalten. — Nach H. R. P. Hosemann in Berlin (*D. R. P. Nr. 16,110) sollen die Gewebe in eine Lösung von Seiden- oder Wollfasern oder auch Federflaum in Aetznatron getaucht, dann durch verdünnte Schwefelsäure gezogen und schliesslich sorgfältig gewaschen werden, worauf man sie auch bleichen und färben kann. — Schütz und Juel in Wurzen (*D. R. P. Nr. 16,365) wollen mit Kautschuk oder anderen Klebstoffen gemischtes Metallpulver auf Unterstoff von Baumwolle auftragen, dann trocknen und satiniren. — Um aus Garnen und Geweben Schlichte, Salze u. dgl. wiederzugewinnen, will E. Charbonneaux[2]) diese Stoffe methodisch auslaugen und die Lösungen eindampfen.

Färberei und Zeugdruck. Nach Godchaux frères u. Comp. in Schleifmühl (*D. R. P. Nr. 15,152) werden die Textilstoffe beim Entfetten, Waschen und Färben in der Weise behandelt, dass man dieselben in Bändern oder in der freien Luft auf durchlöcherten Hohlkörpern bezw. auf oder unter oder zwischen durchlöcherten Platten so anbringt, dass mittels eines Vacuums oder comprimirter Luft die die Stoffe umgebenden Bäder oder die atmosphärische Luft gezwungen werden, jene Stoffe zu durchdringen und so eine Entfettung bezw. Reinigung derselben zu bewirken.

M. Mengers in Berlin (*D. R. P. Nr. 13,533) empfiehlt das Färben von Baumwolle als Vorgespinnst, d. h. in demjenigen Zustande der Bearbeitung, in welchem die Baumwolle die gewöhnliche Krempelmaschine in Form eines endlosen Bandes verlässt, dessen einzelne Fasern lose und parallel neben einander liegen, ohne in irgend einer Weise mit einander verfilzt, duplirt oder gedreht zu sein. Die auf der Krempelmaschine behandelte Baumwolle wird derart durch den Färbeapparat geführt, dass die Fasern immer in gestrecktem Zustande verbleiben, so dass keine Verfilzung eintreten kann und bei den dem Färben unmittelbar folgenden Operationen, dem Krempeln auf einer zweiten und dritten Krempelmaschine weder ein Materialverlust noch eine Beschädigung der Maschine eintritt. Zu diesem Zwecke sind die Maschinen zum

1) Pharm. Centralh. 1881 p. 25.
2) D. A. polytechn. Zeit. 1881 p. *469.

Färben derart eingerichtet, dass das Material beim Durchziehen der einzelnen Farbflotten und Waschbäder immer eine gewisse Spannung erhält und eine kleine Streckung des aus den einzelnen Bändern gebildeten Fliesses stattfindet, um auf jeden Fall einer Verfilzung vorzubeugen.



Die Maschine entnimmt die Baumwolle direkt einer Anzahl cylindrischer Kannen *A* (Fig. 200), in welchen das von der Krempel kommende Material nach der Maschine geschafft wird. Die aus den Kannen *A* kommenden Bänder werden über den Führungsstab *B* geleitet und zu

einem Fliess neben einander gelegt und dann über eine kleine, auf dem Rande des Bottichs *H* gelagerte Führungswalze in das Färbebad *I* und unter der Führungswalze *C* hinweg zwischen die Press- und Zugwalzen *D* in der Richtung des Pfeiles geführt. Die unteren Walzen der drei Presswalzenpaare sind ganz, die oberen Walzen jedoch nur theilweise in die Farbflotte eingetaucht. Das Fliess geht hierauf durch das Walzenpaar *E*, welches etwas höher gelagert ist und alle überflüssige Farbflüssigkeit auspresst, dann über die Führungswalze *F* und wird in eine zweite Flotte durch gleiche Presswalzen *D* und *E* wie vorhin geleitet, worauf es in einen Korb *G* aufgeschichtet und der Einwirkung der Luft auf einige Stunden ausgesetzt wird. In einem dritten Farbebad wird das Fliess abwechselnd unter eine in der Farbflotte eingetauchte Führungswalze und zwischen oberhalb des Spiegels der Farbflüssigkeit liegende Presswalzen geleitet. Nachdem das Fliess dieses Bad verlassen hat, wird es auf einem endlosen Tisch, auf welchem es ungefähr zehn Minuten verbleibt, langsam dem vierten und fünften Bottich zugeführt, in welchem die Waschung stattfindet. Es sind auch hier die Walzen in dem Wasser und die Presswalzen oberhalb desselben gelagert. Ausserdem wird hier das Fliess mit reinem Wasser aus einem höher gelegenen Gefässe besprüht. Das so gewaschene Fliess wird in einen Korb zusammengelegt oder direkt in die Trockenmaschine geleitet, wo es zwischen zwei, über Rollen gehende endlose Netze geführt wird, welche den Zusammenhang des Fliesses sichern und gleichzeitig der heissen Luft den Zutritt zur feuchten Baumwolle gestatten. Die einzelnen Behälter sind mit Wasserzuführungsrohren *j*, Dampfröhren *K* und Röhren *L* zur Einführung von Farbflüssigkeit versehen. Sämmtliche Presswalzen werden von der Welle *b* aus durch Wechselgetriebe mit conischen Riementrommeln *c* und conischen Rädern *d* derart in Umdrehung gesetzt, dass sich die folgenden Walzenpaare immer etwas schneller drehen, als die vorhergehenden und daher das Fliess immer im gespannten Zustande erhalten wird. Nach Mengers erfolgt die Färbung der Faser in diesem Zustande leichter und besser, als wenn die Fasern bereits zu einem Faden versponnen sind, dann erspart man aber auch das Haspeln des Garns zu Strähnen und das Wiederaufspulen der gefärbten Strähne. Man braucht weniger Farbe, und die Färbung erfolgt höchst gleichmässig. Das Auswinden, wie es beim Färben in Strähnen nothwendig ist, fällt ganz fort, somit auch das Streifigwerden der Fäden infolge des Auswindens. Das so gefärbte Vorgespinnst kann viel feiner gesponnen werden, da es als Garn nur den Webprocess auszuhalten hat und die vielen anderen, mit dem Färben des Garns verbundenen Processe fortfallen.

Bei der Herstellung von lustrirten baumwollenen Garnen ist, um das Heben oder Abnehmen der die Strähne spannenden Gewichte nach Fertigstellung jeder Beschickung und nach Stillsetzen der Maschine durch Hand zu vermeiden, von W. Scheffel in Barmen (*D. R. P. Nr. 15,601) die Einrichtung getroffen, dass die Gewichte mit Hülfe des Transmissionsriemens, während des jedesmaligen Endlaufes

der Maschine gehoben werden. Es wird alsdann die Maschine stillgesetzt und das Garn abgenommen.

Behandlung von Flächen, welche zum Zeugdruck oder Typendruck benutzt werden. Nach J. Sachs in Manchester (D. R. P. Nr. 12,774) wird das betreffende Muster oder die Zeichnung auf durchscheinendes Papier photographirt oder gezeichnet, welches man dann als Negativ auf eine mit Chromgelatine überzogene Fläche legt und dem Lichte aussetzt. Von dem nach dem Abwaschen der nicht unlöslich gewordenen Gelatine erhaltenen Positiv nimmt man mittels einer leicht flüssigen Legirung einen Abguss oder einen galvanischen Abdruck, welcher nun zum Drucken verwendet wird (vgl. Jahresb. 1880 S. 791).

Bei der Herstellung von Anilinschwarz werden nach C. Glenck[1]) statt des früher allein gebräuchlichen chlorsauren Kalis in neuerer Zeit chlorsaures Natron und chlorsaurer Baryt, obwohl bedeutend theurer als chlorsaures Kali, hauptsächlich von Indienne-Fabrikanten in immer grösserem Maassstabe verwendet und zwar ihrer grösseren Löslichkeit wegen, welche gestattet, der Farbe eine grössere Menge beizugeben. Man erhält dadurch eine kräftigere chlorsaure Lösung, ohne sich dabei einem Auskrystallisiren von chlorsauren Verbindungen in der Farbe auszusetzen, und es kann auf diese Weise das Streifigwerden der Farbe, ein gewöhnliches Hinderniss bei Anilinschwarz oder bei anderen alkalischen Farben, vermieden werden. Ausserdem erhält sich die Farbe besser und benöthigt gewöhnlich nur eine leichte Erwärmung, um neuerdings zum Drucke verwendet werden zu können. 1 Liter Wasser löst etwa 60 Grm. chlorsaures Kali, 275 Grm. chlorsauren Baryt, 1000 Grm. chlorsaures Natron. Das chlorsaure Kali enthält 61,5 Proc. Chlorsäure, der chlorsaure Baryt 49,5 und das chlorsaure Natron 70,6 Proc. Chlorsäure. Bei der Darstellung von gedämpftem Anilinschwarz hat der chlorsaure Baryt einige Vortheile vor dem chlorsauren Natron voraus, besonders wenn die Farbe gelbblausaures Kali enthält, welches leicht in das Weisse läuft und solches dunkelroth violett färbt, dem Farbmuster die Sauberkeit nimmt, oder doch wenigstens der Erzielung der gewünschten Wirkung grosse Schwierigkeiten bereitet. Dagegen zeigen sich für die Herstellung der gleichen Farben mit chlorsaurem Baryt grosse Uebelstände, wenn irgend ein Sulfat in ihre Zusammenstellung gelangt; in diesem Falle bildet sich schwefelsaurer Baryt, der den Glanz der Farbe abschwächt und den Druck oder die Conservirung erschwert. Man verwendet daher chlorsaures Natron als Zusatz zu schwefelsaurem Anilin oder anderen Basen. Es bilden sich dabei durch doppelte Zersetzung chlorsaure Verbindungen dieser organischen Basen und schwefelsaures Natron. Um den chlorsauren Baryt zu einer gleichen Reaction benutzen zu können, muss man stets das Anilin mit einer anderen Säure als Schwefelsäure combiniren. Von einigen Drucke

1) Dingl. Journ. 240 p. 235.

reien wird auch seit Jahren die flüssige Chlorsäure verwendet (vergl. Jahresb. 1879 S. 1086).

Um auf Calico mit Anilinschwarz zu drucken, verwendet J. Schmidlin in Hyde, England (D. R. P. Nr. 13,428), eine Farbe, bestehend aus 40 Liter Stärkekleister (1 Kilogrm. Stärke auf 5 Liter Wasser), 6 Kilogrm. chromsaures Blei, 6 Kilogrm. Chlorammonium, 6 Kilogrm. chlorwasserstoffsaures Anilin ($C_6H_5NH_2.HCl$) und 1,5 Kilogrm. chlorsaures Natrium. Die bedruckten Stücke werden getrocknet, gedämpft und dann gut ausgewaschen (vgl. Jahresb. 1880 S. 785).

Die Verwendung der Rhodanverbindungen beim Zeugdruck findet nach C. Glenck[1]) jetzt im grossen Maassstabe statt. Rhodankalium und Rhodanammonium besitzen die Eigenschaft, die Fixation des Anilinschwarz auf Baumwolle zu verhindern, weshalb sie sich vorzüglich als Reservemittel eignen. Als Reserve beim Anilinschwarzdruck auf ungefärbte Stoffe dient eine Lösung von 50 Grm. Rhodankalium oder Rhodanammonium in 1 Liter Gummiwasser. Weit wichtiger ist die Anwendung der Reserve auf Roth, Grün, Blau, Violett und Braun (Cachou). Die Rhodanverbindungen reagiren nämlich auf Anilinschwarz in gleicher Weise auch in Gegenwart anderer Farben. Man muss dann den bezüglichen Anilinfarben, einerlei ob Tannin, Albumin oder Arseniksäure als Beize angewendet wurde, 50 bis 60 Grm. Rhodankalium oder Rhodanammonium auf 1 Liter beigeben, um das Anilinschwarz vollständig zu reserviren. Die aufgedruckte Farbe bleibt rein und sauber auf einem schwarzen Felde gerade wie beim Aufdruck mehrerer Farben. In gleicher Weise kann auch ein und dieselbe schwarze Füllungszeichnung auf die verschiedensten farbigen Muster aufgedruckt werden. In sauren Farben findet am besten Rhodanblei Verwendung. Ein sehr schönes Alizarinroth erhält man, wenn man in der gewöhnlichen Vorschrift die essigsaure Thonerde durch Rhodankalium oder Rhodanammonium ersetzt. Auch zur Herstellung eines schönen Orange werden die Rhodanverbindungen in den Druckereien mit Erfolg verwendet.

Die Verwendung von Rhodanaluminium besprechen F. Storck und E. Lauber[2]). Die Vorschriften, welche über die Verwendung des künstlichen Alizarins im Gebrauch sind, enthalten im Wesentlichen Alizarinteig, Essigsäure, essigsaure Thonerde und die nöthigen Verdickungsmittel. Bei Anwendung dieses Verfahrens zeigten sich aber im Walzendruck Anfangs grosse Uebelstände. Durch die saure Farbe wurden die eisernen Achsen und der Stahlrackel stark angegriffen, die entstandenen Eisensalze mischten sich mit der Farbe und, da dies natürlich besonders auf den beiden Seiten der Walze geschieht, ergab sich eine Verunreinigung der Nuance, welche an den beiden Kanten der Stücke sich in unangenehmer Weise sichtbar machte. Während der ersten Jahre des Alizarinrothdruckes war es nur selten möglich, Stücke

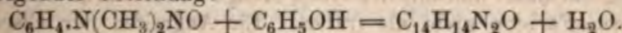
1) Dingl. Journ. 241 p. 399.
2) Berichte der österreich. chem. Gesellschaft 1881 p. 35.

herzustellen, welche ein reines Roth zeigten und wo nicht an den Kanten eine bis ins Violette spielende Färbung wahrzunehmen gewesen wäre. Allerdings lernte man nach und nach diesen Uebelständen abzuhelfen, indem man die Achsen mit Lappen umwickelte und die Rackel oder andere mit der Druckfarbe in Berührung kommende Eisentheile mit Lacken oder Firnissen, Paraffin, Wachs u. dgl. bestrich, ja sie sogar verzinnte, versilberte oder verkupferte, um die Lösung des Eisens zu verhüten. Dennoch war das Ergebniss nur sehr unvollkommen und es geschah oft, dass trotz aller Bemühungen sich Farbentheilchen mit Eisenverbindungen vermengten, wodurch die dem Coloristen zu seinem Leidwesen wohlbekannten Flecken auf Roth oder Rosa verursacht wurden. Es wurden daher bald Versuche angestellt, um durch Zusatz chemischer Substanzen diesen Uebelständen abzuhelfen; aber weder Rhodankalium, noch arsensaure Thonerde und Zinnverbindungen waren hierzu im Stande, da die Farbe immer noch sauer blieb. Versucht man aber die Farbe ohne freie Essigsäure aufzudrucken, so erhält man nur ein blasses, unansehnliches Roth, wohl weil bei dem nachfolgenden Trocknen in der Mansarde sich die essigsaure Thonerde zu rasch und daher nur mechanisch anhaftend niederschlägt, so dass der beim nachherigen Dämpfen sich bildende Alizarinlack beim Spülen und Seifen grösstentheils wieder entfernt wird. Ein Zusatz von Essigsäure beugt dieser raschen Abscheidung vor und war es daher nicht möglich, bei Verwendung von Acetaten die freie Essigsäure wegzulassen (vgl. Jahresb. 1876 S. 1051). Als weniger leicht zersetzbare Thonerdeverbindung, welche aber dennoch beim Dämpfen ihre Thonerde an das Alizarin abgiebt, empfehlen nun die Verfasser das Rhodanaluminium, da in einer neutralen, aus Alizarin, essigsaurem Kalk und Rhodanaluminium bestehenden Farbe das Roth vollständig sich entwickelt und auch so befestigt wird, dass es beim Seifen nur wenig nachlässt und mit derselben Menge von Alizarin einen um $^1/_4$ intensiveren Farbton giebt als früher. Ein Angreifen der Eisentheile findet bei diesem neuen Verfahren nicht mehr statt. Zur Herstellung des Rhodanaluminiums mischt man eine Lösung von 3 Kilogrm. eisenfreier schwefelsaurer Thonerde in 5 Liter Wasser mit 4,08 Kilogrm. Rhodanbaryum und lässt absetzen; die klare Lösung zeigt 19° B. (vgl. Jahresb. 1880 S. 390).

Nach dem Diazotirverfahren behufs Farbbildung von Fr. Grässler in Cannstatt (D. R. P. Nr. 14,950) soll keine freie Säure zur Zersetzung des Nitrits angewendet, sondern das Nitrit als Ammoniumsalz oder in Verbindung mit Ammoniumsalzen verwendet werden. Die Diazotirung der beigemischten Amine und die Verbindung mit Phenolen erfolgt erst in der Wärme. Auf Baumwolle z. B. wird Roth nach folgendem Verfahren erzeugt: 2,5 Liter Wasser, 200 Grm. Stärke, 144 Grm. β-Naphtol, 121 Grm. Xylidin und 69 Grm. Natriumnitrit werden zu Kleister gekocht und nach dem Erkalten 60 bis 100 Grm. Salmiak zugerührt. Der Stoff wird mit dieser Masse bedruckt, getrocknet und gedämpft, worauf sich das Roth in waschechtem Zustande entwickelt. —

Um Azofarben auf Baumwolle herzustellen, soll man nach R. Holliday in Huddersfield (Engl. P. 1880 Nr. 2757) die Baumwollfaser mit α- oder β-Naphtol und einer Diazoverbindung behandeln, dann die Farbe durch Alkali entwickeln.

Nach H. Köchlin in Lörrach und O. N. Witt in Mühlhausen (D. R. P. Nr. 15,915) werden blaue und violette Farbstoffe aus den Nitrosederivaten tertiärer aromatischer Amine oder Phenole und den Chlorchinonimiden erzeugt, wenn man sie mit alkalischen Lösungen von Phenolen bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Die Farbstoffbildung wird beschleunigt durch Zusatz von Reductionsmitteln, wie Zinkstaub, Zinnoxydul oder Traubenzucker. Dieselben Farbstoffe entstehen, wenn schwach alkalische, neutrale oder schwach saure Mischungen von Phenolen mit Paramidoverbindungen von Phenolen, primären, secundären und tertiären aromatischen Aminen, mit Oxydationsmitteln behandelt werden. Als Oxydationsmittel können entweder der Luftsauerstoff oder Chromate, Ferricyanüre, Permanganate, Hypochlorite oder ähnlich wirkende Körper in Anwendung kommen. Zur Herstellung eines blauen Farbstoffes werden z. B. 10 Kilogrm. salzsaures Nitrosodimethylanilin in 1000 Liter Wasser gelöst und durch 10 Kilogrm. Zinkstaub unter Erwärmen auf 45 bis 50° zu Paramidodimethylanilin reducirt. Die Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 12 Kilogrm. α-Naphtol, 12 Kilogrm. Natronlauge vom spec. Gew. 1,29, 10 Kilogrm. Kaliumbichromat in 200 Liter Wasser gemischt, dann fügt man Essigsäure hinzu. Der Farbstoff entsteht sofort und wird vollständig gefällt, sobald die vorher alkalische Flüssigkeit schwach sauer geworden ist. Das mit α-Naphtol erhaltene Produkt ist rein blau, während das aus Phenol entstehende etwas grünstichiger ist. Resorcin und β-Naphtol erzeugen violette und graublaue Nüancen. Die Bildung des Phenolblau erfolgt voraussichtlich nach folgender Gleichung:



$$C_6H_4.N(CH_3)_2NO + C_6H_5OH = C_{14}H_{14}N_2O + H_2O.$$

Zur Herstellung dieser Farbstoffe auf der Faser im Kattundruck u. dgl. wird der Stoff mit einer Lösung von Naphtolnatrium imprägnirt und nach dem Trocknen mit einer verdickten Lösung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat, welcher ein erst in Gegenwart von Alkalien wirkendes Reductionsmittel, wie Zinnoxydul oder Traubenzucker, zugesetzt ist, bedruckt. Die Farbe erscheint nach dem Dämpfen und ist licht- und seifenächt, oder der Stoff wird mit der Lösung eines Reductionsmittels (Traubenzucker) geklotzt und mit einer verdickten Lösung von Nitrosodimethylanilin und α-Naphtolnatrium bedruckt. Die Farbe erscheint nach dem Dämpfen. Gebleichter Kattun wird ohne vorherige Präparation mit einer verdickten Lösung von Amidodimethylanilin und α-Naphtolnatrium bedruckt, gedämpft und alsdann durch eine Lösung von Kaliumbichromat gezogen und gewaschen. Die volle Entwickelung der Farbe findet im Chromatbade statt. Die Farbstoffe haben eine schwach basische Natur gegen Säuren und lösen sich in schwachen Säuren auf, schon nach kurzer Zeit beginnt eine Zersetzung, die sich um so rascher vollendet,

je höher die Temperatur ist und deren Resultat ein Gemisch bräunlicher Substanzen ist.

Nach weiteren Mittheilungen[1]) bilden diese, Indophenole genannten Farbstoffe blaue, dem Indigo gleichende Stücke, welche beim langsamen Erhitzen in dem Indigotin ähnlichen Nadeln sublimiren. Zur Färbung von Wolle reducirt man zuerst die in alkalisches Wasser eingerührte Paste durch Erhitzen mit Traubenzucker auf 80°; die Flüssigkeit wird grünlich mit bronzeschimmernden Streifen auf der Oberfläche, hat also ganz das Aussehen einer schönen Indigküpe. Nach dem Verdünnen mit einer grossen Menge heissen Wassers taucht man die Wolle in dieses Bad. Ist der gewünschte Ton erreicht, wovon man sich von Zeit zu Zeit durch Herausnehmen eines Musters überzeugt, so wird der Ueberschuss des Bades mittels Walzen herausgepresst, mit viel Wasser gewaschen und die Farbe durch längeres Verhängen an der Luft oder noch besser durch ein Oxydationsbad hervorgerufen. Die aus dem Bade kommende Wolle zeigt eine schmutzig grüne Farbe, welche durch Oxydation in Indigblau übergeht. Als Oxydationsmittel kann man die allgemein gebräuchlichen verwenden, wie z. B. die Chromate. Das Leukindophenol besitzt eine grosse Verwandtschaft zur thierischen Faser, weshalb beim Waschen nur der Ueberschuss des Färbebades und das Alkali entfernt wird und das Leukindophenol mit der Faser innig verbunden zurückbleibt; da sich aber das letztere in einer neutralen Lösung nur sehr langsam oxydirt, so muss die Farbe in einem oxydirenden Bade entwickelt werden. Die so gefärbte Wolle ist vollkommen walkecht, widersteht aber weniger gut starken Mineralsäuren. Da das Leukindophenol zur Pflanzenfaser eine weit geringere Affinität besitzt, so müssen beim Färben derselben concentrirtere Bäder verwendet werden.

Es wird ferner hervorgehoben, dass Indophenol mit dem Indigo die gleiche Nüance hat. Gegen Salpetersäure zeigen beide ein ganz gleiches Verhalten; aber auch andere starke Mineralsäuren entfärben Indophenol, während dieses beim Indigo nicht der Fall ist. Dagegen ist Indophenol völlig lichtecht, während bekanntlich die Lichtechtheit des Indigos eine sehr zweifelhafte ist. Proben von Indophenol und Indigo, auf gleiche Tiefe gefärbt und von völlig gleichem Ansehen, wurden während mehrerer Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt. Bei Beendigung des Versuches war Indigo ganz ausgeblasst, Indophenol war nur trüber, aber nicht heller geworden. Auch in der Anwendung zeigen beide Farbstoffe die grösste Aehnlichkeit. Bei beiden gelingt die Fixirung nur dann, wenn sie zunächst in die entsprechende Leukoverbindung übergeführt wurden. Beim Indigo ist dies bekanntlich nicht leicht; die Kostspieligkeit und Umständlichkeit der Herstellung und Erhaltung einer Indigoküpe ist einer der bedeutsamsten Gründe für den Wunsch nach einem Ersatzmittel. Dagegen besitzt das Leukoindophenol die Eigenschaft, an der Luft vollkommen haltbar zu sein und nur bei Gegenwart alkalischer Reagentien

1) Monit. scientif. 1881 p. 840; Dingl. Journ. 243 p. 162.

unter Aufnahme von Sauerstoff in Indophenol überzugehen. Es kann daher in fertig reducirtem Zustande in den Handel gebracht und ohne die Gefahr verfrühter Oxydation sogar in offenen Gefässen verwahrt werden. Es ist in Wasser löslich und kann, da es in saurem Bade zieht, mit anderen Farbstoffen combinirt werden. Sobald es von der Faser absorbirt ist, genügt es, dieselbe zu waschen und durch die Lösung eines Chromates zu ziehen, um sofort das schönste Blau erscheinen zu sehen.

Bei der Herstellung von künstlichem Indigo in der Druckerei mittels Propiolsäure und xanthogensauren Salzen (S. 434) können die gegenseitigen Verhältnisse in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Empfohlen wird folgende Vorschrift[1]:

Stärkekleister von 150 Grm. Stärke im Liter	1 Kilogrm.
Propiolsäure, 25proc. Paste	400 Grm.
Borax, fein gepulvert	50 „

Man vermischt zuerst die Propiolsäure mit dem Borax, trägt das Gemisch darauf in den Kleister ein, erwärmt gelinde und lässt unter Umrühren erkalten. Vor dem Drucken fügt man alsdann 150 Grm. xanthogensaures Natron zu. Eine andere Vorschrift giebt an:

Stärkekleister	1 Kilogrm.
Propiolsäure, 25proc.	560 Grm.
Borax	140 „
Xanthogensaures Natron	210 „

Mit diesen Verhältnissen erhält man ganz dunkle Töne. Wünscht man hellere Nüancen, so coupirt man die ursprüngliche Farbe mit Stärkekleister, dem auf das Liter 100 Grm. Xanthat zugesetzt sind. Die Farbe muss sofort nach der Darstellung aufgedruckt werden, denn sie zersetzt sich von selbst bei gewöhnlicher Temperatur schon nach einigen Stunden. Etwas haltbarer wird sie, wenn man statt des xanthogensauren Natrons eine entsprechende Menge Zinksalz (durch doppelte Zersetzung des Natronsalzes mit Zinksulfat erhalten) verwendet. Man imprägnirt in diesem Falle das Gewebe vor dem Drucken mit einer Lösung von kohlensaurem Kali (200 Grm. im Liter). Nach dem Drucken wird kalt gewaschen, durch ein Säurebad (Schwefelsäure von 20° B.) geführt, wieder gewaschen und geseift. Das beste Verdickungsmittel der Propiolsäure ist Stärkekleister; Tragantschleim, Gummi oder gebrannte Stärke geben weniger gute Resultate. Statt der Farbe das Xanthat zuzusetzen, kann man auch das Gewebe vorher mit einer 10 bis 20proc. Lösung dieses Salzes imprägniren und nachher das verdickte Gemisch von Propiolsäure und Borax aufdrucken. Die Farbe entwickelt sich beim Hängen, wie im vorhergehenden Falle.

F. Lamy und F. Kopp[2]) besprechen die Anwendung des Methylenblau in der Färberei. — Die Badische Anilin- und Sodafabrik giebt im Gehe'schen Handelsbericht folgende Anweisungen zum Gebrauche ihrer Anilinfarbstoffe.

1) Chemikerzeit. 1881 p. 644.
2) Bullet. de Rouen 1881 p. 382; Dingl. Journ. 242 p. 64.

für	Seide	Wolle	Baumw
Fuchsin, Roseïn / Rubin, Cerise	im Seifenbad	direkt	Beize: Tan Brechwei
Fuchsin S / Marron S	im gebrochenen Bastseifenbad	mit Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat	nich
Violett, spirituslöslich	im gebr. Bastseifenbad	mit Weinsteinpräparat in verschied. Mengen	Beize: Tan Brechwei
Methylviolett / Dahlia (wasserlöslich)	im Seifenbad	direkt	Beize: Tan Brechwei
Alkaliblau	mit Borax, waschen, in warmer Säure entwickeln	mit Borax, gut waschen, kochend mit Schwefelsäure entwickeln	nich
Blau, spirituslöslich	im gebrochenen Bastseifenbad	mit Alaun	Beize: Tanni mit Al
Blau, wasserlöslich / Bradfordblau	im gebrochenen Bastseifenbad	mit Alaun	Beize: Tan Seife und Do zinn, färben
Methylenblau / Marineblau	—	—	Beize: Tan Brechwei
Methylgrün	im Seifenbad, aviviren in Essigsäure	unterschwefligsaures Natron, dann in Salzsäure waschen, direkt färben	Beize: Tan Tannin und weinst
Neuvictoriagrün / Brillantgrün	im Seifenbad	mit wenig schwefelsaurer Thonerde oder mit etwas Weinsteinpräparat	Beize: Tan Tannin und weinst
Lichtgrün S	im gebrochenen Seifenbad	mit Schwefelsäure	nich
Vesuvin / Canelle	im Seifenbad	direkt	Beize: T
Marron	im gebrochenen Seifenbad	direkt	Beize: Ta
Eosin, spirituslöslich / Eosin, wasserlöslich / Erythrosin / Eosinscharlach	im gebrochenen Bastseifenbad	mit Alaun	Beize: Seife, d zuckerlösun zinnsaures dann Al
Safranin / Anilinscharlach	im Seifenbad	direkt	Beize: Tan Zinn oder Ta Brechwein
Brillantroth / Echtroth / Echtponceaus	im gebrochenen Seifenbad	mit Weinsteinpräparat	Beize: Zinn Natron, dann
Naphtolgelb S	ohne Seife mit Schwefelsäure	mit Schwefelsäure	nicht
Echtgelb	ohne Seife mit Schwefelsäure	mit Schwefelsäure	nicht
Phosphin	im Seifenbad	direkt	Beize: Ta
Orange II, IV, R	im gebrochenen Seifenbad	mit Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat	Beize: Zinn Natron, dann
Indulin / Nigrosin	im gebrochenen Seifenbad	mit Schwefelsäure	nicht

Nach H. Schmid[1]) beruht die Fixation der Anilinfarbstoffe mittels Gerbsäure auf der Bildung unlöslicher Tannate. Das Rosanilin und die substituirten Rosaniline, wie Blau, Violett und Grün, haften auf der vegetabilischen Faser in Form von gerbsauren Salzen. Die Unlöslichkeit der letzteren wird erhöht durch den Eintritt gewisser Metalle in den gebildeten Lack; man erhält so gewissermaassen Doppellacke des Tannins mit dem Metalloxyde und der organischen Farbbase. Die dem Dämpfen folgende Brechweinsteinpassage der Anilindampffarben erfreut sich eines durchschlagenden praktischen Erfolges; ihr verdankt Methylenblau zum Theil die Verallgemeinerung seiner Anwendung. Die Befestigung dieses Farbstoffes neben Alizarindampfroth lässt sich nur dann reinlich durchführen, wenn man nach dem Dämpfen durch das 50° warme Brechweinsteinbad (4 bis 6 Grm. im Liter) zieht; das Antimon schlägt das Tannin vollständig nieder, mit ihm das Blau, und verhindert es, vom Roth angezogen zu werden. Das Weiss der Stücke bleibt ebenfalls rein. Ausserdem wird das Alizarinroth durch den Brechweinstein geschönt. Schmid hat nun den Brechweinstein durch essigsaures Zink ersetzt. Ein Bad von 8 bis 10 Grm. Zinksulfat und 4 bis 5 Grm. Natriumacetat im Liter unter denselben Bedingungen wie das oben erwähnte Brechweinsteinbad angewendet, fixirt das Tannin und die Tanninfarben vollständiger als das Antimon und liefert sattere Nüancen. Das Zink wirkt ebenfalls auf das Alizarinroth und -rosa ein, leider aber nicht in demselben günstigen Sinne wie das Antimon; es trübt das Roth leicht. Bei complicirteren Artikeln, welche letzteres enthalten, möchte daher die Anwendung von Brechweinstein gerathener sein. Für die Befestigung der Tanninfarben oder des Tannins allein ist hingegen der Gebrauch von Zinksalz vortheilhafter. Sollte z. B. Methylenblau durch Färben fixirt werden, so kann zweckmässig in folgender Weise verfahren werden: Aufdruck der verdickten Tanninlösung, Dämpfen, Durchziehen durch Zinksulfat und Natriumacetat und Färben in Methylenblau.

Die Anwendung der Conversionsfarben bespricht Balanche[2]). Bei Albuminconversionsfarben wird eine Mischung zweier Farben, wovon nur die eine durch Säuren zerstörbar ist, aufgedruckt und nach der durch Dämpfen erfolgten Fixation durch Ueberdrucken einer sauren Substanz die erstere Farbe an den auffallenden Stellen zerstört. Als Beispiel ist folgende Mischung angegeben: 70 Grm. dunkles Ultramarin, 5 Grm. trockener Russ, 100 Grm. Wasser, 50 Grm. Tragenthwasser zu 120 Grm., 150 Grm. Eialbuminwasser zu 500 Grm. im Liter. Nach dem Druck wird gedämpft und dann folgende Beize überdruckt: 50 Grm. saures schwefelsaures Kali, 130 Grm. kochendes Wasser, 90 Grm. Leiogomme. Nun wird in einem feuchten Raume 48 Stunden lang verhängt, durch ein Kreidebad bei 50° geführt und gewaschen; überall, wo das saure Kalisalz auf die erste Druckfarbe

1) Chemikerzeit. 1881 p. 949.
2) Bullet. de Rouen 1881 p. 80.

fällt, ist natürlich das Ultramarin zerstört worden, während das angewendete Russgrau unverändert blieb. Es lassen sich auf diese Weise sehr hübsche zweifarbige Muster herstellen. In ähnlicher Weise verfährt Balanche, indem er auf geölte Waare eine Mischung von Ultramarin, Nitroalizarin und Albumin aufdruckt und ganz wie oben verfährt, worauf nach der Zerstörung des Ultramarins Orange hervortritt, das sich allerdings wahrscheinlich wegen der Modification der fixirenden Thonerde durch besondere Lebhaftigkeit nicht gerade auszeichnet, während die nicht überdruckten Partien einen Modeton haben; die betreffende Vorschrift lautet: 40 Grm. dunkles Ultramarin, 60 Grm. Wasser, 40 Grm. Traganthwasser zu 120 Grm., 220 Grm. Eialbuminwasser zu 500 Grm. im Liter, 24 Grm. Nitroalizarin. Durch Vermischen von Ultramarin mit Alizarin erhält Balanche ein Violet, welches durch Zerstörung des Ultramarins in Rosa übergeht, nach der Vorschrift: 40 Grm. Ultramarin dunkel, 60 Grm. Wasser, 40 Grm. Traganthwasser zu 120 Grm., 220 Grm. Eialbuminwasser zu 500 Grm. im Liter, 20 Grm. Alizarin für Roth von 16,5 Proc. Durch Ersetzen des Nitroalizarins oder Alizarins durch andere Farbstoffe lassen sich so eine grosse Zahl von Combinationen herstellen.

Eine zweite Reihe von Conversionsfarben erzeugt Balanche durch Ersetzen eines Mordant durch einen anderen. Bekanntlich ist das arseniksaure Eisen unlöslich, während die arseniksaure Thonerde nur in concentrirten Lösungen gefällt wird; in Folge davon ersetzt das Eisen die Thonerde, wenn man arseniksaure Thonerde mit einem Eisensalze in genügender Verdünnung zusammenbringt. Aus diesem Grunde wurde, ehe F. Storck das Rhodanaluminium an die Stelle des Aluminiumacetates im Dampfalizarinroth setzte (S. 875), diesem u. a. auch arseniksaure Thonerde zugefügt, um die Verunreinigung der Druckfarbe durch Eisen zu verhindern. Druckt man also über Alizarinviolett passend verdickte arseniksaure Thonerde und dämpft, so tritt überall da, wo die letztere auf den Eisenmordant des Dampfviolet trifft, die Thonerde an die Stelle des Eisens und man erhält neben dem unveränderten Violet ein Rosa. Dasselbe ist der Fall, wenn man an Stelle des Eisens Uran verwendet, wobei neben Grau Rosa entsteht; man druckt 102 Grm. Verdickung (aus Stärke und Traganth), 5 Grm. Essigsäure, 8 Grm. Alizarin für Rosa 22 Proc., 100 Grm. Wasser, 4 Grm. krystallisirtes salpetersaures Uran, 2,5 Grm. essigsauren Kalk von 12° B. Man überwalzt mit 60 Grm. arseniksaurer Thonerde *en pâte*[1]), 117 Grm. Traganthschleim zu 120 Grm. im Liter und 180 Grm. Wasser. Den Tag nach dem Druck dämpft man, lässt 24 Stunden liegen, wäscht und seift hierauf. Balanche's dritte Reihe von Conversionsfarben ist nur in ihrer Anwendung auf Dampffarben neu; er druckt Alizarin mit einer zu seiner Fixation ungenügenden Menge von Thonerdeacetat auf und überwalzt mit Thonerdeacetat, wodurch natürlich an den Stellen, wo ein

1) Empfehlenswerth ist dieses Aufdrucken von Arsen jedenfalls nicht. F.

Ueberschuss des Mordant hervorgebracht wird, eine dunklere Nüance erscheint. Die angeführte Vorschrift lautet: 10 Grm. Alizarin für Rosa 22 Proc., 5 Grm. Essigsäure, 125 Grm. Wasser, 100 Grm. Gummiwasser, 2,5 Grm. essigsaure Thonerde von 11°, 2 Grm. essigsaurer Kalk von 12°. Es wird überwalzt mit 80 Grm. Traganthschleim, 120 Grm. Wasser und 8 Grm. essigsaurer Thonerde von 11°. Nach dem Dämpfen wird gewaschen und geseift. Zum Schluss berührt Balanche noch eine Art von Conversionsfarben, denen man in elsässischen Fabrikaten begegnet; dieselbe besteht in einer Ueberoxydation des Farbstoffes an gewissen Stellen: es wird z. B. Blauholzgrau vorgedruckt, dann chlorsaures Kali übergedruckt, was einen dunkleren Ton hervorbringt; mit einem Naphtylamingrau kann man dasselbe erreichen entweder durch Aufdrucken von chlorsaurem Kali, oder von Kupfersalz [1]).

H. Schmid [2]) bespricht die Anwendung des salpetersauren Cadmiums im Kattundruck. Bei der Einwirkung des Cadmiumnitrates auf das Natriumhyposulfit entstehen zuerst Natriumnitrat und Cadmiumhyposulfit, welch letzteres sich unter dem Einfluss der Wärme zerlegt in Schwefelcadmium und Schwefelsäure, nach den Formeln $CdN_2O_6 + Na_2S_2O_3 = 2\,NaNO_3 + CdS_2O_3$ und $CdS_2O_3 + H_2O = CdS + H_2SO_4$. Ein Dampfgelb mit Stärke setzt Schmid folgendermaassen zusammen: 1 Liter Wasser, 160 Grm. Weizenstärke und 40 Grm. licht gebrannte Stärke werden gekocht, heiss 350 Grm. Natriumhypolulfit und in der Kälte 350 Grm. fein gestossenes Cadmiumnitrat eingerührt. Da aber alle diese mittels Hyposulfit hergestellten Farben dem Fliessen unterworfen sind, so hat Schmid andere Reactionen zur Erzeugung des Cadmiumgelbs durch Dämpfen gesucht und fand, dass Schwefel bei Anwesenheit eines Reduktionsmittels unter der Einwirkung des Wasserdampfes an die Stelle des Sauerstoffes tritt; als Reduktionsmittel verwendete er zuerst Natriumsulfid, wobei folgende Reaction stattfinden soll: $CdO.SO_2 + S = SO_3 + CdS$. Bessere Resultate erhielt er bei Anwendung von arseniger Säure und Natriumacetat, wobei letzteres nach Schmid's Behauptung als Lösungsmittel für den Schwefel dient und so zur besseren Fixation des Cadmiumgelbs wesentlich beiträgt; die Reaction erfolgt angeblich nach der Gleichung: $2Na_2O + 2S + As_2O_3 = 2Na_2S + As_2O_5$.

Specielle Vorschriften über Färberei und Druckerei geben die bekannten Fachzeitschriften [3]).

Papier.

Zur Herstellung von Zellstoff wird nach Götjes und Schulze in Bautzen (D. R. P. Nr. 12,565) das von der Borke be-

1) Vergl. Dingl. Journ. 242 p. 224.

2) Bullet. Soc. Mulhouse 1880 p. 374; Dingl. Journ. 241 p. 150.

3) Färberzeitung 1881 (Berlin, M. Reimann); Textile colorist 1881 (Philadelphia).

freite Holz in Stücke geschnitten und in einem Kocher mit geringem Zusatz von Kalklauge gekocht. Hierauf werden die Holzstücke auf einer Raspel nach Art der Farbholzraspeln zerkleinert. Die gewonnenen Späne werden wieder in einen Kocher gebracht und mit einem Zusatz von kaustischer Soda gekocht. Die durch diese eigenthümliche Behandlung des Holzes gewonnene Halbcellulose wird in Holländern vorgemahlen, auf Raffineuren ausgemahlen und gelangt von letzteren direkt auf die Papiermaschine zur Verarbeitung.

Um das nach vollendetem Kochen von Stroh, Holz, Alfa u. dgl. mit Natronlauge in dem Stoff zurückbleibende Natron zu gewinnen, empfiehlt E r n s t K i r c h n e r in Aschaffenburg (*D. R. P. Nr. 15,645) die in Fig. 201 und 202 dargestellte A u s l a u g e v o r r i c h t u n g. Unter dem Stoffgefäss *G* mit Siebboden *s* und Siebdeckel *m* stehen 6 oder mehr geschlossene Laugenbehälter *I* bis *VI* mit bis auf den Boden reichenden Standrohren. Der unter dem Siebboden *s* gelegene Raum des Gefässes *G* ist mit den Laugebehältern durch Hähne *1* bis *6* verbunden. An die Standrohre schliessen Hähne *a* und ein Verbindungsrohr an, welches nach der einen Seite hin in ein Warmwasserrohr mit

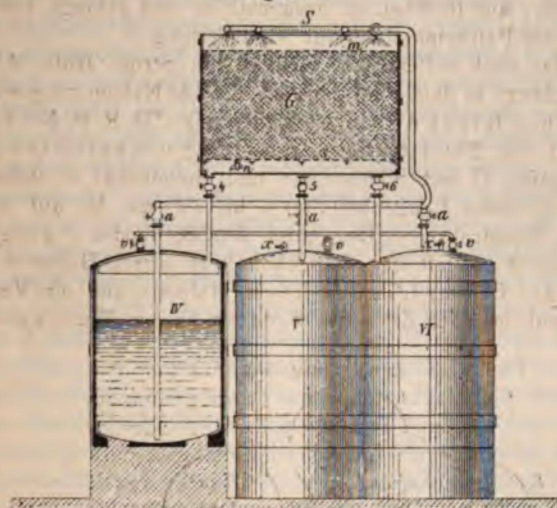
Fig. 201.



Hahn *H* und nach der anderen Seite über dem Gefäss *G* in eine Rohrbrause *S* endigt, die um ein Kugelgelenk hochgeschlagen werden kann. Ferner gestattet der Hahn *n*, aus *G* unterhalb des Siebbodens *s* Lauge abzulassen. Das mit Hauptventil *V* versehene Dampfrohr kann durch Ventile *v* mit den Laugenbehältern verbunden werden. Beim Betriebe enthält der Behälter *I* die stärkste, *VI* die schwächste der früher gewonnenen Laugen. Man schafft nun den Stoff heiss vom Kocher in das Gefäss *G*, befestigt über dem Stoff das Sieb *m*, bringt die Brause *S* in die wagrechte Lage, öffnet Hahn *V*, sowie *v* und *a* des Behälters *I*, während alle ü[illegible] Hähne geschlossen sind. Durch Eintreten von Dampf in *I* wi[illegible] stärkste Lauge durch das Standrohr, Hahn *a*,

das Verbindungs- und Steigrohr nach der Brause *S* gedrückt und von dieser über den Stoff in *G* gleichmässig vertheilt; die Grösse der Laugenbehälter ist so berechnet, dass, nachdem die ganze Lauge von *I* nach *G* übergetrieben ist, das Sieb *m* eben von Lauge bedeckt ist. Nun schliesst man *V*, *v* und *a*, öffnet Hahn *n* und lässt die concentrirte braune Lauge

Fig. 202.



nach dem Vorrathsbehälter oder Abdampfofen abfliessen. Jetzt öffnet man Ventil *V* und die Hähne *v* und *a* des Behälters *II*, treibt den ganzen Inhalt von *II* nach *G* über, öffnet darauf Hahn *1* des ersten Laugebehälters, nachdem man wieder Ventil *V* und Hahn *v* und *a* des Behälters *II* geschlossen hatte. In *I* ist durch Abkühlung etwas Dampf niedergeschlagen; die dadurch entstandene Luftleere saugt bei Oeffnung von Hahn *1* sofort die Lauge von *G* ab; beim Ablaufen der Lauge von *G* nach *I* muss nun, sobald das Saugen aufhört, das Lufthähnchen *x* geöffnet werden, bis alle Lauge von *G* nach *I* abgelaufen ist. Nunmehr wird Hahn *x* und *1* geschlossen, Ventil *V* und Hahn *v* und *a* des Behälters *III* geöffnet, so dass der Inhalt von *III* nach *G* aufsteigt; man schliesst dann die 3 Hähne wieder, öffnet Hahn *2* und Lufthahn *x*, so dass die auf *III* vorher gewesene Lauge von *G* nach *II* fliesst; auf dieselbe Weise kommt Inhalt *IV* auf *G* und dann nach *III*, Inhalt *V* auf *G* und dann nach *IV*, Inhalt *VI* auf *G* und dann nach *V*. Zum Schluss wird Hahn *H* geöffnet und man lässt vom Warmwasserbehälter durch die Brause *S* heisses Wasser langsam auf *G* spritzen, bis der Siebboden *m* mit Wasser bedeckt ist; dann wird *H* geschlossen, Hahn *6*, schliesslich auch Lufthahn *x* geöffnet bis wieder alles heisse, etwas braun gewordene Wasser nach *VI* abgeflossen ist. Damit ist die eine Kochung vollstän-

dig entlaugt und wird nun der reine Stoff aus *G* entfernt. Bei ferneren Kochungen verfährt man in ganz gleicher Weise. Nach Kirchner bedingen die sonst zum Auslaugen verwendeten Shank'schen Kästen ein längeres, meist 24 Stunden dauerndes Verbleiben des Stoffes in denselben, so dass die Laugen abgekühlt und der Stoff durch Staub u. dgl. beschmutzt wird. Die kalte Lauge kommt mit dem heissen Stoff aus dem Kocher zusammen, so dass sich die Zelle bräunt, verholzt und schwer bleichbar wird. Nach dem Kirchner'schen Verfahren kann man dagegen ohne Anwendung von Pumpen in 2 bis 3 Stunden die ganze Arbeit des Entlaugens und zwar in vollkommener Weise mit nur 1 Mann machen. Die ganze Operation geschieht warm, da die gegen Abkühlung geschützten Gefässe mit Hülfe des verwendeten Dampfes die Laugen in hoher Temperatur erhalten. Der Stoff ist durch die bedeutend abgekürzte Zeit und durch ein aufgelegtes Sieb einem Verschmutzen in viel geringerem Maasse ausgesetzt. Man erhält daher einen helleren, reineren Stoff mit elastischer, leicht bleichbarer Faser und gewinnt nahezu das ganze an der Faser hängende Natron in Form schwerer brauner Laugen zurück, dessen Regenerirung im Ofen sich wohl lohnt.

G. Lunge[1]) bestätigt den ungemein grossen Gebrauch von Esparto in englischen Papierfabriken, von denen es mit Ausnahme der allerfeinsten Brief- und Banknotenpapiere sowohl für feine Papiersorten, als auch für Zeitungspapier gebraucht wird. Im ersteren Falle wird es für sich oder in Mischung mit Lumpen, im letzteren Falle in Mischung mit dem 4 oder 5fachen an Strohstoff und noch billigeren Stoffen angewendet. Seine ausgezeichnete, lange und feste Faser befähigt es dazu, einem kurzen Stoffe bedeutend grössere Festigkeit zu geben. Dabei nimmt es die beste Bleiche an und giebt ein nachhaltig weisses Papier. Uebrigens verhalten sich nicht alle Sorten von Esparto gleich; namentlich ist in der Regel das spanische, welches auch dünnere Stengel hat, weniger lang und zu besseren Papiersorten geeignet als das algierische, welches speciell den Namen „Alfa“ führt, aber im Grosshandel ebenfalls unter dem Namen „Esparto“ mit inbegriffen ist; noch gröber ist die Faser der aus Tunis kommenden Waare, so dass auch der Preis des spanischen Esparto am höchsten, der des tunesischen am niedrigsten steht. Die Verarbeitung von Esparto ist ungleich leichter und billiger als die von Stroh; nur muss dasselbe vorher sorgfältig durch 2maliges Auslesen von Wurzeln und von Unkraut gereinigt werden, was durch weibliche Arbeit im Accord gemacht wird. In den Ballen von Esparto, wie sie aus Spanien kommen, finden sich inwendig oft ganze Haufen von Wurzeln, Schuhe mit dicken, noch dazu stark mit Koth belegten Sohlen, altes Eisen u. dgl. Das ausgelesene Esparto wird nun unzerschnitten in den Kochkessel gebracht und mit Natronlauge gekocht. Dabei sind Drehkessel nicht so gut als feststehende, weil sich der Stoff darin leicht zu Graupen ballt. Hochdruck ist nicht erforderlich. Dabei braucht der

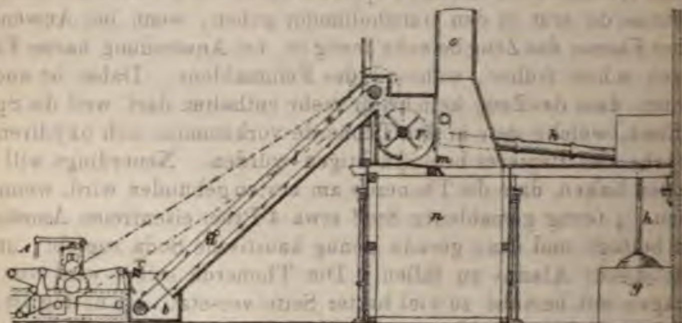
1) Nach einem gef. eingesan[illegible]k aus der Papierzeitung.

Stoff nur $^1/_2$ bis $^2/_3$ der Menge Aetznatron, welche für das gleiche Gewicht Stroh erforderlich ist. Die innerhalb weniger Stunden völlig weichgekochte Masse bildet einen ausgezeichneten Halbstoff, welcher im Holländer vermahlen, gebleicht und in Ganzzeug verwandelt wird. Wenn man anderen Stoff dazu mischen will, so muss man beide für sich mahlen und sie erst in der Zeugbütte mengen. Die Kochlaugen, sogar die Waschwässer, wenn man methodisch gewaschen hat, werden verdampft, der Rückstand wird verkohlt und ein grosser Theil der Soda auf diesem Wege wiedergewonnen. So sehr nun auch die Einführung des Espartograses in die deutschen Papierfabriken als vollkommen ebenbürtiges Ersatzmittel für Hadern zu begrüssen wäre, so sind doch die entstehenden Schwierigkeiten sehr bedeutend. Die Angabe, dass das Ammoniaksoda-Verfahren die Herrschaft der Engländer auf diesem Gebiete brechen und dem deutschen Papierfabrikanten dieselben günstigen Bedingungen wie dem englischen gewähren würde, ist nach Lunge nicht richtig, da dass zur Verarbeitung des Esparto erforderliche Aetznatron ausschliesslich nach dem Leblanc'schen Verfahren erhalten wird und die Herstellung aus Ammoniaksoda sich kaum lohnen würde. Sollte jedoch das Ammoniakverfahren mittels neuer Verbesserungen über das Leblanc-Verfahren den Sieg davon tragen, so würden gewiss die Engländer mittels ihrer grossen Geldmittel und ihrer unvergleichlichen natürlichen Vortheile in Bezug auf den Preis der Rohstoffe und die Verschiffung der Produkte ebenfalls Ammoniaksoda und zwar stets billiger als die Deutschen erzeugen. Ohne den Schutzzoll wäre weder heute, noch dann die deutsche Soda mit der englischen concurrenzfähig, wenn nicht der höhere Werth der Salzsäure in Deutschland das Gewicht in die andere Wagschale wirft; jedenfalls aber muss der deutsche Papierfabrikant diesen Schutzzoll sowie Fracht und Spesen bezahlen und ist um so viel dem englischen gegenüber stets im Nachtheile. Gleichwohl dürfte der höhere Preis der Soda und des Chlorkalkes kein Hinderniss für die Einführung des Esparto sein, da schon jetzt die Herstellung von Strohstoff und Holzzellstoff in Deutschland verbreitet ist, obwohl dieselben weit mehr Soda als Esparto beanspruchen. Bei noch weiterer Vervollkommnung der Wiedergewinnung der Sodalaugen wird der wirkliche Verbrauch von Soda noch geringer werden. Als ernstliches Hinderniss einer ausgedehnten Verwendung von Esparto in Deutschland sind dagegen die weit ungünstigeren Frachtverhältnisse für den Bezug des Esparto zu bezeichnen, in Folge deren dasselbe in deutschen Häfen immer erheblich theurer zu stehen kommt als in England. Immerhin dürften die den Haupthäfen nahe liegenden Fabriken dasselbe noch mit Vortheil verarbeiten können, um die kurze Faser des Strohes und des Holzzellstoffes zu verbessern. In einer von Lunge vor einigen Jahren am Tyne eingerichteten Fabrik wurden die ohnehin stark kaustischen Mutterlaugen der Sodafabrikation zugleich mit der nöthigen Menge von regenerirter Soda völlig kaustisch gemacht und nach der daneben liegenden Halbzeugfabrik gepumpt. Die Waschwässer vom Kalke wurden

zur Verdünnung der Lauge auf den richtigen Grad gebracht. Man ersparte also die Kohlen für das Eindampfen, Arbeitslohn, Verschleiss der Apparate und sämmtliche Verpackung, während als Fracht nur die geringen Kosten des Pumpens anzusehen waren. Ferner wurde durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch flüssiger Chlorkalk hergestellt und dieser ebenfalls durch Röhren in die Halbzeugfabrik hinübergeleitet. Unter so günstigen Verhältnissen werden allerdings nur wenige Fabriken arbeiten können. Im Durchschnitt erforderten 100 Th. sortirtes Esparto 12,5 Th. 80procentiges Aetznatron, ohne Rücksicht auf die Wiedergewinnung des Natrons, und 10 bis 12 Th. 35procentigen Chlorkalk. Als Ausbringen an reinem Ganzzeug geben 100 Th. spanisches ausgelesenes Esparto 42 bis 50, algierisches nur 40 bis 50 Th.[1]).

Zum Bleichen von geschliffenem Holz nach dem erwähnten Verfahren (Jahresb. 1880 S. 795) verwendet die Gesellschaft für Holzstoffbereitung in Grellingen bei Basel (*D.R.P. Nr. 11,954) den in Fig. 203 dargestellten Apparat. Der ungebleichte, noch ungefähr 50 Proc. Wasser enthaltende Holzstoff gelangt von der

Fig. 203.



Nachpresse A in den Kasten b, nachdem er vorher mit Hülfe der Messer- oder Stachelwalze c in kleine Flocken zerrissen wurde. Von hier aus werden die Flocken mittels des endlosen Tuches d, auf welchem kleine Querleisten angebracht sind, nach dem eigentlichen Bleichkasten F befördert, in welchen die in den Retorten g entwickelte schweflige Säure durch die Rohrleitung h eingeleitet und dort mit dem Holzstoff in innige Berührung gebracht wird. Um letztere möglichst vollkommen zu machen, wird der Stoff in dem Kasten durch die mit Schlagleisten i schraubenförmig besetzte Welle beständig aufgerührt und gleichzeitg der Einströmungsöffnung des Gases entgegengeführt. Der an dem breiten Ende des Kastens angelangte Holzstoff fällt alsdann durch die Oeffnung m in den Behälter n, um von dort von Zeit zu Zeit weggenommen und auf den Stock oder in Säcke geschlagen zu werden, woselbst die in dem Stoff befindliche Säure

1) Vergl. Dingl. Journ. 243 p. 394.

ihre bleichende Wirkung fortsetzt und vollendet. Der Behälter *n* steht mit dem Schornstein *o* in Verbindung, durch welchen das nicht absorbirte Gas nach aussen geleitet wird.

Die Leimung des Papieres geschieht nach M. Bock[1]) gleichzeitig durch fein vertheiltes Harz, harzsaure Thonerde und Thonerdesalz; die quantitativen Verhältnisse richten sich nach den verschiedenen Stoffen, welche zu leimen sind. — K. Lieber[2]) empfiehlt zur Papierleimung die Anwendung von Aluminiumpalmitat. — A. Abadie[3]) verwendet zur Herstellung des Harzleimes einen Kessel mit Dampfschlange.

Thonerdezusatz für Papier[4]). Bei Auswahl der Thonerde, welche dem Papier einverleibt werden soll, hat man namentlich solche mit grünlichem Schein zu vermeiden, da dieser von Metalloxyden oder organischen Stoffen herrührt. Hellglitzernde Thonerde enthält meist Krystalle, welche im Papier den Federn und Buchdruckertypen gleich schädlich sind. Der Thon soll sich seifig und fett anfühlen und keine Körner von Quarz, Feldspath, Gyps, namentlich aber keinen Schwefelkies enthalten. Damit nicht zu viel von dem Thonerdezusatz mit dem Waschwasser auf der Papiermaschine wieder abfliesst, darf man die Thonerde erst in den Ganzholländer geben, wenn bei Anwendung weicher Fasern das Zeug beinahe fertig ist, bei Anwendung harter Fasern dagegen schon früher, während des Feinmahlens. Dabei ist auch zu beachten, dass das Zeug kein Chlor mehr enthalten darf, weil die Spuren von Eisen, welche stets in der Thonerde vorkommen, sich oxydiren und die Farbe des Papieres beeinträchtigen würden. Neuerdings will man gefunden haben, dass die Thonerde am besten gebunden wird, wenn man dem zu $^3/_4$ fertig gemahlenen Stoff etwa 4 Proc. eisenfreien Ammoniakalaun beifügt und dann gerade genug kaustische Soda zugiebt, um die Hälfte dieses Alauns zu fällen. Die Thonerde selbst wird vor dem Eintragen mit beinahe so viel harter Seife versetzt, als nöthig ist, um die andere Hälfte des Alauns zu fällen.

Filtrirpapier. Zum Filtriren von Kaffee wird bekanntlich namentlich aus wollenen und halbwollenen Stoffen hergestelltes Papier verwendet. Nach einer Mittheilung[5]) besteht der dazu verwendete Rohstoff hauptsächlich aus Abfällen weisser, wollener und halbwollener Stoffe, welche als Unterkleider auf der blossen Haut getragen wurden und in Folge dessen in hohem Grade mit Hautausdünstungen imprägnirt sind. Wenn sie von Kranken herrühren, werden sie gewiss auch häufig Ansteckungsstoffe beherbergen, um so mehr, da gerade wollene Stoffe solche begierig aufnehmen und energisch festhalten. Bei der Fabrikation werden diese Hadern lediglich durch den Stäuber gereinigt und

1) Papierzeit. 1881 p. *243 und 498.
2) Papierzeit. 1881 p. 878.
3) Papierzeit. 1881 p. *30 und 1154.
4) Papierzeit. 1881 p. 556.
5) Papierzeit. 1880 p. 1139.

mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis der Stoff klar erscheint. Man sollte das gewöhnlich weisse, wollene Filtrirpapier so lange nicht zum Filtriren von Genussmitteln anwenden, bis sich Fabrikanten finden, welche die zu dem Papier verwendeten Stoffe chemisch reinigen.

J. R. Mallet in Calcutta (Engl. P. 1880 Nr. 2961) schlägt vor, zur Herstellung von Papierfiltern poröse, in die betreffenden Trichter passende Hohlkegel in den Papierbrei einzutauchen und durch Ansaugen eine entsprechende Menge Fasern auf dem Kegel abzulagern, welche nach dem Trocknen direkt als Filter verwendet werden können.

Einen Trockenapparat für Tafelpappe construirte R. Keil in Berlin (*D. R. P. Nr. 9335)[1]. — L. A. Fernow in Chicago (*D. R. P. Nr. 15,572) einen Trockenapparat für Druckbogen u. dgl. — Desgl. A. Polster in Dresden (*D. R. P. Nr. 14,489).

Hartig[2] hat Qualitätsnormen für Papiersorten aufgestellt; folgende Tabelle (S. 891) enthält: 1. Den zulässigen Maximalwerth des Aschengehaltes von Papiersorten ohne mineralische Füllstoffe. 2. Den Minimalwerth der Reisslänge in Kilometern, d. h. diejenige geringste Länge eines parallelkantigen, freihängend gedachten Streifens, bei welcher in Folge des Eigengewichtes die Zerreissung eintritt; diese Zahl ergiebt sich aus Bruchbelastung des Probestreifens (P^k) und metrischer Feinheitsnummer desselben (N) nach der einfachen Beziehung $R = PN$. 3. Den Minimalwerth der Bruchdehnung in Procent, d. h. die procentale Verlängerung eines parallelkantigen Probestreifens bei Ueberführung von Spannung Null bis zur Bruchspannung (δ Proc.). 4. Den Minimalwerth des Arbeitsmoduls, reducirt auf einen Streifen von der Länge 1 Meter und der metrischen Feinheitsnummer 1 oder (was auf denselben Werth führt) auf das Gewicht von 1 Grm. des lufttrockenen Materials, ausgedrückt in Meterkilogramm. Mit Rücksicht auf die ganze regelmässige Gestalt des Spannungsdiagrammes und nach genauer Ausmessung vieler solcher Diagramme kann dieser Arbeitsmodul angenähert berechnet werden nach der Formel $A = \frac{2}{3} \frac{\delta}{100} R$. Nach Hartig giebt der Zahlwerth A den zuverlässigsten und zutreffendsten Ausdruck für die gesammte Widerstandsfähigkeit der Papiere gegen mechanische Einwirkungen aller Art. Bei Maschinenpapieren sind die Zahlenwerthe der Rubrik 2 bis 4 so zu verstehen, dass die Probestreifen sowohl in der Arbeitsrichtung, als querlaufend hergestellt wurden und von den so gewonnenen Zahlen der Mittelwerth genommen ist. Bei guten Maschinenpapieren erreicht die Zerreissungsfestigkeit in der Querrichtung mindestens $^3/_4$ derjenigen in der Arbeitsrichtung und die Bruchdehnung der letzteren mindestens $^3/_4$ derjenigen in der Querrichtung. Sämmtliche Werthe für R, δ und A wurden aus Diagrammen abgeleitet, die mittels des Zerreissapparates von D. Reusch[3] erhalten wurden. Alle Papier-

1) Vergl. Dingl. Journ. 240 p. *26, *32; 243 p. 394.
2) Dingl. Journ. 235 p. *414.

sorten sind frei von geschliffenem Holze vorausgesetzt, wie dies aus bekannten Gründen für beste Qualitäten nicht anders sein kann.

Papiersorte	Aschengehalt	Reisslänge	Bruchdehnung	Arbeitsmodul
	Proc.	km	Proc.	mk
Fliesspapier, weisses	0,5	0,90	1,0	0,006
Druckpapier, Harzleimung . . .	2,0	2,0	2,0	0,027
Conceptpapier, „ . . .	2,0	3,0	2,5	0,050
Mundirpapier, Briefpapier . . .	2,0	4,0	3,0	0,080
Geschäftsbücher-, Urkundenpapier, Aktendeckel, } Harzleimung .	2,0	4,5	3,5	0,105
Geschäftsbücher-, Urkundenpapier, Aktendeckel, } Thierische Leimung . .	1,0	5,5	4,5	0,165
Pergamentpapier	0,6	5,4	4,8	0,173

Bemerkenswerth ist, dass der Arbeitsmodul der letzten beiden Papiersorten denjenigen des besten Urkundenpergamentes $A = 0,133$ Meterkilogrm. noch übertrifft; auch ist hiermit festgestellt, dass es in Deutschland Fabrikanten giebt, welche in ihren Papieren die hier aufgestellten Normen noch erheblich übertreffen. Die oft gehörte Klage, dass wirklich gute Papiere, welche gegen Zerstörung ähnliche Garantien bieten wie etwa die Aktenpapiere früherer Jahrhunderte, in Deutschland nicht zu haben wären, wird hierdurch hinfällig.

E. Hoyer[1]) führt aus, dass diejenigen Papiere die besten und dauerhaftesten sind, welche aus Leinenlumpen mit animalischer Leimung erzeugt werden und, dass die Güte um so mehr abnimmt, je weiter man sich von dieser einfachen Zusammensetzung entfernt. Vor allen Dingen ist für Documentenpapier absolut verwerflich ein Zusatz von Holzstoff und erdigen Füllstoffen (Gyps, Kaolin, Kreide, schwefelsaurem Baryt u. dgl.) und letztere nur zuzulassen, soweit die Leimung dieselben fördert. Da diese nun dem Papier in solcher Menge zugesetzt wird, dass nicht mehr als 2 Proc. Asche vom Papier zurückbleiben, so kann man aus diesem Grunde und weil die Harzleimung überhaupt nicht verwerflich erscheint, sondern zulässig ist, auch etwa 2 Proc. Aschengehalt als Normalaschengehalt zulassen. Ebenso wichtig für die Dauerhaftigkeit des Papieres ist dessen absolute Festigkeit und Dehnungsvermögen namentlich aus dem Grunde, weil dieselbe im Verein mit der möglichst gleichmässigen Dicke ein Prüfstein für die sorgfältige Herstellung der Papiermasse (Zeug) und die Anfertigung des Papiers aus dieser Masse ist. Nach vorliegenden Erfahrungen soll bei Urkundenpapier die Reisslänge nach der einen Richtung mindestens etwa 5000 Meter und nach der anderen Richtung nicht unter $^3/_4$ hiervon also etwa 3700 Meter, die Bruchdehnung ebenfalls in einer Richtung etwa 4,5 und in der anderen Richtung ebenfalls nicht unter $^3/_4$ hiervon also etwa 3,5 Proc. betragen.

1) Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1881 p. 261 und 407.

Ferner ist noch die Anwesenheit einer oft wahrgenommenen Säure im Papier zu berücksichtigen, welche die Haltbarkeit wesentlich beeinträchtigen kann, durch eine falsche Behandlung des Zeuges entsteht, und nicht geduldet werden sollte. Zum Schutz gegen äussere Verletzung, leichtes Zerreissen muss das Papier eine gewisse Dicke oder ein gewisses Gewicht besitzen und zwar annähernd 90 Grm. auf 1 Quadratm.

Herstellung feuerbeständiger Urkunden. Um Drucksachen, Manuscripte und Urkunden aller Art herzustellen, will L. Frobeen in Berlin (D. R. P. Nr. 14,707 und Nr. 14,942) 95 Th. mit übermangansaurem Kalium und Schwefligsäure gebleichter Asbestfasern mit 5 Th. Faserstoff zu Papier verarbeiten. Der verwendeten Tinte oder Druckerschwärze wird Platinchlorid zugesetzt. Für farbige Schriftzeichen wird folgende Mischung empfohlen:

68 Th. metallische Farbe (Metallglasurfarbe),
25 „ beliebige Aquarellfarbe,
2 „ trocknes Platinchlorid,
5 „ Gummi arabicum.

H. Gmeiner in Dresden (D. R. P. Zusatz Nr. 13,514) empfiehlt zur Herstellung von Buntpapier, Tapeten u. dgl. die Anwendung von aus vulkanisirtem Gummi hergestellten, durch Einblasen von Luft auf ihren entsprechenden Durchmesser gebrachten hohlen Walzen, in deren Oberfläche die Muster durch Pressen des Gummis erzeugt sind. — Nach F. Wolz in Berlin (D. R. P. Nr. 15,878) werden die zur Herstellung von Holztapeten verwendeten Platten unter direkter Benutzung der Maserung des natürlichen Holzes hergestellt. — H. Heynen in Crefeld (D. R. P. Nr. 15,468) beschreibt die Herstellung von Gold-, Silber- und Wollstaubdruck auf Sammettapetenpapier. — Zum Lackiren von Zeichnungen in Leim- oder Gummifarben soll man 30 bis 40 Grm. Dammar in 180 Grm. Aceton lösen, dann 40 Grm. dieser Lösung mit 30 Grm. dickflüssigem Collodium mischen [1]).

Papierne Fussbodenbekleidungen werden in folgender Weise auf dem Fussboden selbst hergestellt [2]). Man reinigt erst den Fussboden sorgfältig und füllt dann alle Löcher und Spalten mit einer Masse aus, die durch Tränken von Zeitungen mit einem Kleister bereitet ist, welchen man aus 0,5 Kilogrm. Weizenmehl, 3 Liter Wasser und 1 Löffel voll gepulvertem Alaun gründlich zusammenmischt. Der Fussboden wird dann mit solchem Kleister durchaus bestrichen und dann mit einer Lage Manilla- oder anderem kräftigem Hanfpapier bedeckt. Will man etwas recht Dauerhaftes schaffen, so bestreicht man die Papierlage wieder mit demselben Kleister, legt eine zweite Lage Papier darauf und lässt gründlich trocknen. Dann kommt wieder eine Lage Kleister und auf diese als oberste Schicht Tapetenpapier beliebiger Art. Um

1) Industrieblätter 1881 p. 86.
2) Papierzeit. 1881 p. 916.

diese Tapete noch gegen Abnutzung zu schützen, giebt man ihr zwei oder mehr Anstriche mit einer Lösung von etwa 250 Grm. weissem Leim in 2 Liter heissem Wasser, lässt sie trocknen und beendet die Arbeit mit einem Anstrich von hartem Oelfirniss.

Verfahren zum Geschmeidigmachen von Pergamentpapier. Statt des früher (Jahresb. 1880 S. 796) vorgeschlagenen Chlorcalcium oder Chlormagnesium kann man nach P. H. Neumann in Brüssel (D. R. P. Nr. 13,258) zu obigem Zweck auch essigsaures Kalium, essigsaures Natrium, essigsaures Aluminium, Phosphorsalz, Chlornatrium oder ein Gemisch von Kali- und Glycerinseife anwenden.

Tinte und Photographie.

Sicherheitspapier. Nach dem Vorschlage von R. C. Menzies und E. J. Bevan in Musselburgh (Engl. P. 1880 Nr. 2029) soll das für Werthpapiere u. dgl. bestimmte Papier überzogen werden mit einer Lösung von 75 Th. Jodkalium, 75 Th. jodsaurem Kalium, 100 Th. Stärke, 200 Th. schwefelsaurem Mangan und 200 Th. schwefelsaurem Blei. — Um die Aenderung an Schriftstücken zu verhüten, versetzt N. J. Heckmann in Loughton, England (Oesterr. P. vom 12. Juli 1880) das zum Leimen verwendete Leimwasser mit 5 Proc. Cyankalium und Schwefelammonium und lässt das geleimte Papier durch eine dünne Lösung von schwefelsaurem Mangan oder Kupfer gehen. Wird auf solchem Papier, welches mit gewöhnlicher, aus Galläpfeln und Eisenvitriol bestehender Tinte beschrieben ist, eine Schriftvertilgung mittels Säuren versucht, so verwandelt sich die Tinte sofort in augenfälliger Weise von Schwarz in Blau oder Roth, je nach dem angewendeten Salze; werden zum Zwecke der Schriftvertilgung Alkalien verwendet, so wird das Papier braun. Will man durch Radiren eine Fälschung vornehmen, so wird die Farbschicht von der Oberfläche des Papieres abgenommen und es erscheint der weisse Kern des Papieres, da sich die Farbe nur an der Papieroberfläche findet. — F. Nowland in London (D. R. P. Nr. 16,595) empfiehlt zu gleichem Zweck zwei aufeinandergeklebte Papiere mit Farbendruck auf den Innenflächen. Ferner wird ein Druck auf der Oberfläche mit veränderlicher Farbe empfohlen, so dass bei einem Versuch, Aenderungen in der Schrift vorzunehmen, sich die Oberfläche und zugleich die Farbe im Innern verändert, sobald Chemikalien angewendet werden, oder auch der Druck auf der Innenfläche der Blätter deutlicher hervortritt, wenn ein Theil der Schrift durch Radiren entfernt wurde (vgl. Jahresb. 1880 S. 795). — Die Radirtinctur von A. Renz ist nach Untersuchung des Verf. [1]) lediglich eine Lösung von Chlorkalk in Wasser.

Die Copirtinte von Attfield [2]) erhält man durch Abdampfen

1) Dingl. Journ. 240 p. 240.
2) The Pharm. Journ. Nr. 587 p. 272.

einer Schreibtinte von 10 auf 6 Th., oder Herstellung einer entsprechend concentrirten Tinte, welcher man dann 4 Th. Glycerin zusetzt.

Sebert[1]) bespricht die verschiedenen autographischen Vervielfältigungsmethoden. — D. Gestetner in London (*D. R. P. Nr. 12,695) sucht jene Apparate zu verbessern, bei denen die Copie dadurch erzeugt wird, dass mittels eines Griffels oder Stiftes auf einem auf rauher Unterlage liegenden Papier geschrieben oder gezeichnet wird und von dieser Reliefmatrize Abzüge gemacht werden. Die rauhe Fläche des Apparates wird aus einer Menge von feinen, eng an einander gelegten Drähten gebildet, welche auf einer Tafel befestigt sind. Mit einem Schreibstift wird ein auf diese Fläche gelegtes Wachspapier derartig beschrieben, dass die Züge das Papier in die feinen Vertiefungen zwischen den einzelnen Drahtlagen eindrücken. Hiernach wird das Wachspapier abgenommen, der Apparat umgekehrt und das Wachspapier so auf die andere Fläche des Apparates gelegt, dass die erhabenen Züge nach oben zu liegen kommen. Dann wird die mit Druckerschwärze oder sonstiger passender Farbe auf ihrer Oberseite versehene Einfärbungstafel auf das Wachspapier gedruckt. Die erhabenen Züge nehmen die Farbe an und geben dieselbe nach Fortnahme der Tafel an das mit der Hand oder einer elastischen Walze auf die Matrize gedrückte reine Papier ab.

Die Herstellung von Lichtpausen mittels des Gummi-Eisenprocesses empfiehlt J. M. Eder[2]). Die Methode, Lichtpausen nach Zeichnungen, Plänen u. dgl. in der Weise herzustellen, dass die Copie auf weissem Grunde mit blauen Linien erscheint, wurde in neuerer Zeit verbessert. Das hierbei verwendete Princip beruht darauf, dass ein mit citronensaurem Eisenoxyd getränktes Papier unter der Zeichnung belichtet wird, wodurch sich durch Lichtwirkung Eisenoxydul bildet; durch Baden in Ferrocyankaliumlösung färben sich nur die vom Lichte nicht getroffenen Stellen blau. In dieser Weise ging Herschel im J. 1842 und später Pellet im J. 1878 und Townsend vor; jedoch kann man nach den von denselben veröffentlichten Methoden keine brauchbaren Pausen erhalten, indem immer der Grund blau anläuft. Eine wesentliche Verbesserung wird durch Zusatz von Gummi zur Eisenlösung erzielt, indem das Gummi mit dem Eisenoxydsalz eine firnissartige Schicht bildet, welche verhindert, dass das Berlinerblau sich mechanisch an die Papierfaser legt. Durch schliessliches Behandeln mit Salzsäure wird der Ueberzug beseitigt und das blaue Bild bleibt auf rein weissem Grunde zurück. Collache liess sich im J. 1880 das Verfahren in Frankreich patentiren, Pizzighelli[3]) veröffentlichte dasselbe. Das Verfahren von Haugk ist einer Privatmittheilung entnommen. Die in Anwendung kommenden Mischungsverhältnisse sind folgende:

1) Bullet. de la Soc. d'encourag. 8 p. *81.
2) Dingl. Journ. 242 p. 222.
3) Photograph. Correspond. 1881 p. 69 und 85.

	Pizzighelli	Haugk	Collache
Gummi arabicum	20 Th. einer Lösung (1 : 5)	30 bis 35 Th. einer Lösung (1 : 5)	7 bis 10 Th.
Eisenchlorid . .	5 Th. einer Lösung (1 : 2)	2 bis 5 Th. einer Lösung (1 : 2)	4 bis 6 Th. einer Lösung von 45° B.
Citronensäure . .	—	—	2 bis 3 Th.
Citronens. Eisenoxyd-Ammoniak	8 Th. einer Lösung (1 : 2)	—	—
Oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak	—	10 Th. einer Lösung (6 : 10)	—
Wasser	—	—	81 bis 87 Th.

Joltrain[1]) erzeugt die Gummieisenmischung aus Gummi, Chlornatrium, Eisenchlorid, schwefelsaurem Eisenoxyd und Weinsäure in nicht näher angegebenen Verhältnissen und setzt damit behandeltes Papier in den Handel. Die lichtempfindliche Mischung hält sich, im Dunkeln aufbewahrt, mehrere Tage. Die klebrige Lösung wird mittels eines Pinsels oder einer Sammtbürste auf gut geleimtes Zeichenpapier, welches auf einem Brette befestigt ist, rasch und gleichmässig aufgestrichen. Das Papier wird dann in einem erwärmten dunklen Raume rasch getrocknet und, vor Licht und Feuchtigkeit geschützt, aufbewahrt. Das Copiren einer Zeichnung auf Pauspapier ist in der Sonne in 5 bis 10 Minuten, im Schatten in 15 Minuten und darüber beendigt. Es erscheint dann ein hellgelbes Bild auf dunkelgelbem Grunde. Das copirte Bild wird auf ein Reissbrett gelegt und am Tageslichte rasch mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz (1 : 5) bestrichen. Die Zeichnung erscheint fast augenblicklich in dunkelblauer Farbe. Sobald sie völlig erschienen ist, wird das Papier mit Wasser abgespült, ohne dabei die Rückseite zu benetzen. Nachher wird das Papier in eine Tasse mit verdünnter Salzsäure gelegt. Darin wird die Zeichnung dunkler blau, die Gummischicht schuppt sich von der Unterlage ab und löst sich auf und die blaue Zeichnung tritt auf dem weissen Untergrunde rein hervor. Das Papier wird gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Gummieisenverfahren liefert Lichtpausen von grosser Kraft und in sehr kurzer Belichtungszeit. Die ganze Arbeit erfordert wenig Zeit und Geschicklichkeit. Da diese Lichtpausen dunkelblaue Linien auf weissem Grunde geben, so sind sie viel beliebter als die alten Cyanotypien mit weissen Linien auf blauem Grunde.

W. P. Thompson in London (Engl. P. 1880 Nr. 2304) empfiehlt als lichtempfindliche Mischung: 25 Grm. Gummi, 3 Grm. Chlornatrium, 10 Kubikcentim. Eisenchorid von 45° B., 5 Grm. Ferrisulfat, 4 Grm. Weinsäure und Wasser bis auf 100 Kubikcentim. Flüssigkeit, zur Entwicklung eine Lösung von Blutlaugensalz.

---

1) Iron 18 p. 161.

Bei Anwendung des Platindruckverfahrens[1]) wird gewöhnliches Zeichenpapier oder photographisches Rohpapier mit einem Ueberzug von Stärkekleister versehen und nach dem Trocknen auf einer Lösung von 100 Kubikcentim. Wasser, 3 Grm. Kaliumplatinchlorid, 14 Grm. oxalsaurem Eisen und so viel Oxalsäure, dass das Eisensalz sich auflöst, schwimmen gelassen. Dieses Papier hält sich im trockenen Raum unbegrenzt lange und ist dreimal so empfindlich wie gesilbertes Eiweisspapier. Gekräftigt wird das Bild durch Schwimmenlassen auf einer Lösung von oxalsaurem Kali; dann wird der Abdruck in sehr verdünnter Salzsäure, schliesslich in reinem Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält einen Abdruck in schwarzem, ins bläuliche spielenden Tone, ganz ohne Glanz, der bei Landschaften lebhaft an eine Radirung erinnert; die tiefsten Schatten sind reich sammtschwarz; die Lichter kommen äusserst rein. Besonders eignet sich das Zeichenpapier zu Landschaften und Reproduktionen, es liefert sehr kräftige und brillante Abdrücke; auch eignet es sich vortrefflich zur Ausführung in Kreide, Tusche oder Wasserfarben. Das zugerichtete Papier ist von hellgelber Farbe; beim Bleichen wird es graubraun und schliesslich schmutzig gelb. Diese letztere Färbung zeigt an, dass das Eisensalz gänzlich reducirt ist und dass das Licht nicht weiter wirkt. Beim Drucken von kräftigen Negativen kommt es vor, dass die tiefsten Schatten des Abdruckes im Copirrahmen heller erscheinen als die Halbtöne. Sofort nach dem Belichten legt man den Druck in einen Behälter, in welchem sich etwas trockenes Chlorcalcium befindet, um ihn bis zum Entwickeln trocken zu halten. Das Entwickeln nimmt man bei gedämpftem weissem Lichte vor und kann gleich nach dem Belichten oder Abends geschehen. Um zu entwickeln, giesst man eine genügende Menge einer Lösung von 100 Grm. oxalsaurem Kalium in 400 Kubikcentim. Wasser in eine Porzellanschale, so dass sie mindestens 6 Millim. tief in der Schale steht. Man erwärmt auf 70 bis 80° und lässt den Abdruck einige Secunden auf der Lösung schwimmen. Er nimmt sofort eine tiefschwarze Färbung an. Zu kurz belichtete Drucke lassen sich durch heissere Entwicklung noch retten, zu lange belichtete durch Anwendung geringer Wärme. Immerhin ist anzurathen, so zu belichten, dass eine Wärme von etwa 70° ein gutes Resultat giebt; denn kalte Entwickler geben oft grieselige Töne. Nach beendigter Entwicklung giesst man die Lösung in eine Flasche. Wenn sich darin mit der Zeit grüne Krystalle bilden, so giesst man die Lösung davon ab und setzt so viel frische Lösung von oxalsaurem Kali zu, dass das anfängliche Volumen wieder da ist. Grosse Abzüge entwickelt man durch Ueberziehen über einen schmalen Trog, worin sich der Entwickler befindet. Nach dem Entwickeln dürfen die Abzüge nicht in Wasser gelegt werden. Man mischt 10 Kubikcentim. Salzsäure mit 800 Kubikcentim. Wasser und legt die Abzüge, Bildseite nach unten, in diese Mischung und hält sie hier einige Minuten in Be-

1) Photogr. Archiv 1881 p. 2.

wegung; nach höchstens 10 Minuten taucht man sie in frische Salzsäuremischung. Dieses zweite Bad muss farblos bleiben; sowie es sich im geringsten färbt, muss man es durch frisches ersetzen. Die Salzsäure entfernt das Eisensalz aus den Abzügen. Nach dem Säurebade werden die Abzüge flott abgespült und eine halbe Stunde in mehrmals gewechseltem frischem Wasser gewaschen. Man trocknet die gewaschenen Abzüge zwischen Saugpapier oder, wenn man sie hängen will, über Glasröhren oder Glasstäben aufgehängt, weil hölzerne Stäbe oder Schnüre nicht so gut rein gehalten werden können.

Nach M. Tilhet in Paris (D. R. P. Nr. 13,837) wird das Papier in ein Bad gebracht aus 30 Grm. weisser Seife, 30 Grm. Alaun, 40 Grm. Leim, 10 Grm. geschlagenem Eiweiss, 2 Grm. Eisessigsäure, 10 Grm. Alkohol von 60°, 500 Grm. Wasser. Hierauf wird dasselbe durch folgendes Bad empfindlich gemacht: 50 Grm. gebrannte braune Umbraerde, 20 Grm. Schwarz, 10 Grm. englischer Leim, 500 Grm. Wasser, 10 Grm. doppelt chromsaures Kalium. Beim Copiren belichtet man in einem Copirrahmen, badet das entstandene Negativ in Wasser, worauf die Zeichnung weiss erscheint. Die positive Copie wird hergestellt, indem das Negativ auf das Glas gelegt wird und positives Papier auf das Negativ. Das positive Papier wird hergestellt, indem in dem zweiten Bade die Umbraerde durch Schwarz ersetzt wird. Nach dem Belichten wird das Positiv in Wasser gebadet, wobei das Schwarz sich auflöst. Will man farbige positive Copien haben, so ersetzt man das Schwarz durch die entsprechende Farbe. — A. Colas in Neuilly (*D. R. P. Nr. 12,607) überzieht das Papier mit Eisenchlorid und Weinsteinsäure und entwickelt nach der Belichtung mit Gallussäure.

Die Einwirkung des Lichtes auf Bromsilber untersuchte G. Noël[1]), — J. M. Eder und G. Pizzighelli[2]) geben Beiträge zur Photochemie des Chlorsilbers. Darnach wird das Chlorsilber an Lichtempfindlichkeit vom Bromsilber mit chemischer Entwicklung und vom Jodsilber mit physikalischer Entwicklung übertroffen, so dass es zu Aufnahmen in der Camera nicht empfohlen werden kann; immerhin hat aber Chlorsilbergelatine eine genügende Lichtempfindlichkeit, um bei direktem Gaslichte in 20 bis 30 Minuten nach einem photographischen Negative ein vollständig ausgearbeitetes Positiv zu geben. Der Vorzug des Chlorsilber-Copirverfahrens mit Entwicklung, liegt hauptsächlich darin, dass er Bilder von ausserordentlicher Zartheit und Brillanz, mit ungewöhnlich schönen warmen Tönen liefert, und dadurch unter den photographischen Copirverfahren eine hervorragende Stelle einnimmt. Als besonders geeignet erscheint es zur Herstellung von Diapositiven auf Glas nach photographischen Negativen; derartige Bilder übertreffen in jeder Beziehung die nach den bisher bekannten Methoden erzeugten. Von jenen nach dem Pigmentverfahren (Gelatine

1) Compt. rend. 92 p. 1108.
2) Monatshefte für Chemie 1881 p. 33.

mit Kaliumbichromat und Pigmenten) hergestellten, haben sie den Vortheil der Kornlosigkeit und der rascheren Herstellung voraus. Erstere Eigenschaft macht sie hauptsächlich zum Vergrösserungsprocess, zu Projectionsbildern verwendbar; letztere ist besonders bei trübem Wetter von unschätzbarem Vortheile. Sorgfältig angestellte Versuche ergaben, dass zur Erzielung gleich dichter Lichtbilder, bei dem von ihnen angegebenen Verfahren eine Belichtung von 5 Secunden genügend, während bei dem Pigmentverfahren hiezu eine Belichtung von 8 Stunden nöthig war. Vor dem empfindlicheren Bromsilber hat das Chlorsilber zu den angegebenen Zwecken den Vorzug, modulirtere Bilder zu geben und bei der Entwicklung leichter controlirt werden zu können. Das Fixiren der auf Chlorsilber entwickelten Bilder erscheint am geeignetsten durch unterschwefligsaures Natron; Cyankalium wirkt zu energisch und löst leicht die zarteren Bildstellen auf. Durch Behandlung mit Goldlösungen lässt sich die Farbe der Bilder nach Belieben modificiren.

Zur Untersuchung von photographischer Gelatine- und Collodionemulsion empfiehlt J. M. Eder[1]) folgendes Verfahren. Zur Bestimmung des Silbers werden von der gelösten Gelatineemulsion etwa 10 Grm. mit dem 2 bis 3fachen Volumen Wasser verdünnt, mit überschüssiger Salpetersäure versetzt und einige Stunden im Wasserbade digerirt. Das Bromsilber wird durch diese Behandlung gefällt und kann leicht auf einem Filter gesammelt, gewaschen, geglüht und gewogen werden. Zur Controle wird das Bromsilber mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen, wodurch es in Metall übergeht und als solches gewogen werden kann. Getrocknete Gelatineemulsion wird zunächst in Wasser eingeweicht, dann in der Wärme gelöst und in der erwähnten Weise behandelt. Von mit Gelatineemulsion überzogenen Glasplatten lässt sich eine zur Analyse hinlängliche Menge dadurch erhalten, dass man die Schicht in kaltem Wasser anquellen lässt, mittels eines Spatels ablöst, trocknet und jetzt erst zur Analyse bringt. Die Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodsilber gelingt leicht, wenn man die mittels Salpetersäure ausgeschiedenen Silbersalze nach dem gewöhnlichen Gang der Analyse untersucht. Durch Eindampfen und Trocknen bei 100° ergiebt sich der Wassergehalt. Aus der Trockensubstanz, von welcher Bromsilber und Bromkalium u. a. abgezogen wird findet man den Gelatinegehalt. Eine genaue Bestimmung des Gelatinegehaltes erscheint meistens überflüssig. Lufttrockene Gelatineemulsion giebt bei 100° ungefähr 8 bis 15 Proc. Wasser ab. Bei der Prüfung auf fremde schädliche Salze muss das Augenmerk darauf gerichtet sein, ob die Emulsion bei ihrer Darstellung von überschüssigen Bromsalzen oder nebenbei entstandenen Alkalinitraten befreit wurde. Zu diesem Ende wird eine grössere Menge der Gallerte durch grossmaschigen Canevas gepresst und 50 Grm. davon mit kaltem Wasser 12 bis 15 Stunden macerirt. Die etwa in der Emulsion enthaltenen löslichen Salze

1) Dingl. Journ. 239 p. 475.

diffundiren ins Wasser und können nun bestimmt werden. Häufig lässt sich auf diese Weise ermitteln, ob die Emulsion mittels Bromkalium oder Ammonium hergestellt wurde. Ein Zusatz von Alkohol (ungefähr 5 bis 10 Proc.) kommt sehr häufig vor. Man wird darauf beim Behandeln der Gelatineemulsion mit Schwefelsäure aufmerksam, denn es entwickelt sich in diesem Falle ein angenehmer ätherischer Geruch. Quantitativ kann der Alkohol durch die Destillationsprobe bestimmt werden. Als Antiseptica werden Carbolsäure und Thymol beigemengt; diese Zusätze verrathen sich durch ihren Geruch, namentlich beim Digeriren mit Schwefelsäure. Salicylsäure kann nachgewiesen werden, wenn man die im warmen Wasser gelöste Gelatineemulsion mit dem 2 bis 4fachen Volumen Alkohol fällt, das Filtrat eindampft, den Rückstand mit Aether auszieht, verdunstet und dann mit verdünnter Eisenchloridlösung prüft. Etwa überschüssiges Silbernitrat erkennt man durch Betupfen mit chromsaurem Kalium. Quantitativ kann das Silbernitrat dadurch bestimmt werden, dass man die Emulsion in warmem Wasser löst und mit Chlornatriumlösung, unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator titrirt, oder die Emulsion mit Salpetersäure erhitzt, filtrirt und im Filtrate das Silbernitrat gewichtsanalytisch bestimmt.

In Collodionemulsion kann der Silbergehalt durch einfaches Glühen der trocknen Emulsion nicht genügend genau bestimmt werden, weil das in der Emulsion vorhandene Pyroxylin beim Erhitzen wohl nicht explodirt, aber meistens unter schwachem Verpuffen abbrennt, wodurch Verluste herbeigeführt werden. Das Verbrennen und Einäschern der Collodionemulsion gelingt aber leicht und sicher, wenn man die in einem geräumigen Porzellantiegel befindliche getrocknete und gewogene Collodionemulsion (ungefähr 1 Grm.) mit concentrirter Salpetersäure erwärmt bis die Salpetersäure verdampft ist, und dann allmählich bis zum Glühen erhitzt. Durch das Erwärmen mit Salpetersäure verliert das Pyroxylin die heftige Explosionsfähigkeit und verbrennt ruhig. Durch diese Operation erhält man Brom-, Chlor- oder Jodsilber in fast gänzlich unzersetztem Zustand als Glührückstand und dieser kann sofort gewogen und als das entsprechende Silbersalz in Rechnung gezogen werden. Genauer und zuverlässiger erscheint es aber, das Bromsilber u. s. w. durch Glühen mit kohlensaurem Natronkali zu Metall zu reduciren und das regulinische Silber zu wiegen. Die Bestimmung des Bromsilbers neben Jod- und Chlorsilber ist in Collodionemulsionen etwas weniger einfach als bei Gelatineemulsionen, da die Trennung dieser Silberverbindungen vom Collodion nicht so leicht wie von Gelatine möglich ist. Am besten gelingt diese Bestimmung dadurch, dass man das Collodion durch Glühen zerstört, den Glührückstand mit kohlensaurem Natronkali erhitzt, wobei sich metallisches Silber und Bromnatrium u. s. w. bildet. Laugt man die Masse mit Wasser aus, so kann in der Lösung Brom, Jod und Chlor neben einander nach den bekannten Methoden bestimmt werden. Genauere Resultate liefert folgender Weg: Die von Aetheralkohol befreite Collodionemulsion wird mit einem grossen

Ueberschuss von Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. längere Zeit erwärmt, wodurch das Pyroxylin aufgelöst wird und die Silberverbindung zu Boden fällt; sie wird dann gewaschen und weiter untersucht. Zur Bestimmung des Lösungsmittels werden 50 bis 100 Grm. fractionirt destillirt und auf diese Weise Aether und Alkohol annähernd getrennt. Man nehme auf vorhandene Essigsäure und Holzgeist (wohl nur in englischen Emulsionen) Rücksicht. Als Controle muss der Trockenrückstand bei 100° bestimmt werden. Chlorsilber-Collodionemulsionen enthalten fast immer, Bromsilber-Collodionemulsion sehr häufig überschüssiges Silbernitrat. Von der Anwesenheit des überschüssigen Silbernitrates überzeugt man sich leicht dadurch, dass man eine Probe der Emulsion mit Wasser versetzt, wodurch flockiges, Bromsilber haltiges Collodion ausgeschieden wird, und im Filtrat mit Salzsäure oder Kaliummonochromat auf Silbernitrat prüft. Ist solches vorhanden, so kann man es quantitativ bestimmen, indem man die Emulsion mit dem 8 bis 10fachen Volumen Wasser fällt, den flockigen Niederschlag sammelt, trocknet, neuerdings in Aetheralkohol löst und die Lösung wieder mit Wasser fällt; in den vereinigten wässerigen Filtraten ist das Silbernitrat leicht quantitativ zu bestimmen. In ähnlicher Weise bestimmt man in einer Bromsilberemulsion das etwa vorhandene überschüssige lösliche Bromid, bezieh. in einer Chlorsilberemulsion das überschüssige Chlorid. Eine gut gewaschene Emulsion soll nur Spuren davon enthalten. Nicht selten kommt es (namentlich bei französischen Collodionemulsionen) vor, dass eine Bromsilberemulsion etwas überschüssiges lösliches Chlorid (Alkalichlorid oder Chlorcalcium, Chlorkobalt, Chlorkupfer) enthält. Man kann dasselbe nach dem Fällen der Emulsion mit Wasser im Filtrat auffinden. In diesem Falle ist neben dem Bromsilber stets auch eine kleine Menge Chlorsilber enthalten. Die am häufigsten der Collodionemulsion zugesetzten organischen Substanzen oder die zum Ueberziehen der schon fertigen Emulsionplatten verwendeten Stoffe sind: Gerbstoff, Gallussäure, Pyrogallussäure, Decocte von Thee und gebranntem Kaffee, Morphin, Cinchonin, Chinin, Opiumdecoct, Rohrzucker, Traubenzucker, Glycerin, Albumin, Gummi, Gelatine, Harze, insbesondere Colophonium, Schellack und vielleicht Guajac. Gemische dieser Verbindungen sind sehr häufig, namentlich Gerbstoff und Zucker, Kaffee und Zucker u. dgl. Häufig enthält die Emulsion auch noch kleine Mengen organischer Säuren (Citronensäure, Essigsäure), sehr selten alkalische Substanzen (Soda, Kaliumnitrit). Grössere Mengen von organischen Säuren enthält wohl nur das zur Herstellung von Diapositiven bestimmte Chlorsilbercollodion (Citronensäure) und die Collodion-Gelatine-Emulsion. Farbstoffe, im Sinne der „optischen Sensibilisator-Theorie“ von H. W. Vogel, dürften nur selten in der Emulsion vorkommen.

Collodiongelatineemulsionen fällt man mit überschüssigem Wasser, wodurch das Pyroxylin mit dem Bromsilber u. s. w. flockig ausgeschieden wird. Das so erhaltene Gemenge von Bromsilber und Pyroxylin wird gesammelt, bei 100° getrocknet, gewogen und dann mit

den nöthigen Vorsichtsmaassregeln geglüht und das Bromsilber gewogen. Die Differenz ist Pyroxylin. Das wässerige Filtrat enthält den Leim, welcher durch Eindampfen u. s. f. bestimmt wird; es werden Controlproben vorgenommen (Tannin, Verbrennen u. s. w.), um sich zu überzeugen, ob wirklich Leim vorliegt. Die Essigsäure wird in einer mit Wasser versetzten Probe titrimetrisch bestimmt. Der Alkohol wird, nach dem Neutralisiren der vorhandenen flüchtigen Säuren, durch die Destillationsprobe quantitativ bestimmt. Aether kommt in derartigen Emulsionen nicht vor.

Eder[1]) hat ferner den Silberverbrauch bei verschiedenen photographischen Processen für je 100 Quadratcentim. Plattenfläche bestimmt. Nachfolgende Tabelle vergleicht den Silbergehalt der sensiblen Schicht und des fertigen fixirten negativen Bildes beim Trockenverfahren mit Bromsilbergelatine, Vogel'scher Emulsion (S. 903) und gewaschenen Collodionbadplatten, welche letztere das früher gebräuchliche Trockenverfahren vorstellen:

		Bromsilber-gelatine	Vogel's Emulsion	Gewaschene Collodionbad-platten
		Grm.	Grm.	Grm.
Gesammtgewicht der lufttrockenen sensiblen Schicht	Minimum	0,150	—	0,022
	Mittel	0,20 bis 0,30	0,104 bis 0,136	0,040 bis 0,058
	Maximum	0,392	—	0,073
Gehalt der sensiblen Schicht an metallischem Silber	Minimum	0,052	—	—
	Mittel	0,07 bis 0,10	0,06 bis 0,09	0,013 bis 0,020
	Maximum	0,134	—	—
Gehalt des entwickelten und fixirten Negatives an Silber	Sehr schwaches Bild (mit Oxalat) . .	0,004 bis 0,007	—	0,0032 (mit Pyro)
	Normales Bild desgl.	0,012 bis 0,02	—	—
	Sehr dichtes Bild „	0,022 bis 0,028	—	—
	Normales Bild (mit Pyrogallus) . .	0,008 bis 0,010	0,008	—

Daraus geht hervor, dass wohl die Collodionbadplatten am wenigsten Silber enthalten, dass aber auch nur ganz dünne Bilder erhalten werden, welche erst hinterher verstärkt werden müssen; dies kann nicht überraschen, weil in der ganzen Schicht nur so viel Silber vorhanden ist, als an den Bildflächen allein vorfindlich sein muss, um ein kräftiges Bild zu geben; die Collodionbadplatten sind also zu arm an Silber. Ein sehr kräftiges Negativ enthält 4 bis 5 mal mehr Silber als ein sehr schwaches und kaum das doppelte eines normalen Bildes; aber auch die dünnste in der Praxis vorkommende Emulsionsschicht enthält genug Silber, um ein kräftiges Negativ zu geben. In der That genügt eine schwach durchscheinende Emulsionsschicht jeder Anforderung eines Porträtphoto-

1) Dingl. Journ. 242 p. 143.

graphen, aber nicht mehr zur Reproduction von Zeichnungen o. dgl. Die Analyse der fixirten Bilder zeigt, wie wenige Milligramm (10 bis 20) nothwendig sind, um ein 100 Quadratcentim. umfassendes Bild zu geben. Es tritt aber auch zu Tage, dass bei der alkalischen Pyrogallusentwicklung das negative Bild weniger reducirtes Silber zu enthalten braucht als bei der Entwicklung mit Eisenoxalat, was den Grund darin hat, dass die erstere bräunliches, photographisch besser deckendes Silber reducirt, letzteres bläulich schwarzes. Die nachstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung einer nassen Collodionbadplatte sammt dem anhängenden Silberbade auf 100 Quadratcentim.

Gewicht des gewaschenen, trockenen, Jodbromsilber haltigen Collodionhäutchens		0,040 bis 0,058 Grm.
Vorhandenes metallisches Silber	In Form von Jodbromsilber	0,012 bis 0,020
	In Form von Silbernitrat als anhaftendes Silberbad (1:10)	0,03 bis 0,05
	Gesammtmenge des Silbers	0,042 bis 0,07
Gehalt des entwickelten, fixirten, normalen Bildes an Silber		0,0093 bis 0,014

Daraus ergiebt sich, dass die nassen Collodionplatten die Hauptmenge des Silbers in Form von anhaftender Silbernitratlösung enthalten und dass die Gesammtmenge an Silber nicht ganz so gross ist wie bei Bromsilbergelatineplatten von mitteldicker Schicht und jedenfalls merklich geringer als bei sehr reichlich dick aufgegossenen Gelatineplatten. Im fertigen fixirten Negativ ist der Silbergehalt ungefähr so gross wie bei Emulsionsplatten; der Silbergehalt des Bildes stammt beim nassen Verfahren gänzlich aus der anhaftenden Silberlösung. Untersucht man nun, wie viel von dem auf der Platte befindlichen Silber zur Bilderzeugung verwendet wird und wie viel unnütz in den Fixirer u. dgl. geht, so ergiebt sich, dass von der zur Zurichtung der Platte oder des Papieres verwendeten Gesammtmenge Silber verbraucht werden:

	Im Bromsilber-gelatine-Verfahren	Im nassen Collodion-verfahren	Im positiven Copirprocess (Albumin-papier)
Zur Bildererzeugung	16 bis 21 Proc.	20 bis 21 Proc.	3 Proc.
Es gehen in den Entwickler und in das Waschwasser	0	50	—
" " in den Fixirer	74 bis 79	27 bis 30	30 bis 35
" " in die Abtropfpapiere	0	0,8 bis 2	1
" " in das Waschwasser	0	Nicht für sich bestimmt	50 bis 55
Verlust beim Abtropfen, durch Abschnitzel u. a.	0		6

Diese Zahlen zeigen, dass in der That von den drei in der photographischen Praxis häufig benutzten Processen beim nassen Collodionverfahren im Mittel nicht nur am wenigsten Silber zur Zurichtung der Platten benöthigt wird, sondern dass auch das angewendete Silber am vollständigsten bei der photographischen Bilderzeugung zur Geltung

...reiteten Bromsilbergelatineplatten
...und somit in ökonomischer
...ersteren zurücksteht.
...7mal) das Silber im
...utzt wird. Ferner ist
..., sowie bei jedem an-
...in die Fixirlösung gehen,
...ndete Silber. Beim nassen
...nge des abfallenden Silbers
...asser und nur etwa $^1/_3$ bis $^1/_4$
...ven Albuminprocess, was bei
...n Abfällen zu beachten ist.
...r. 12,416 u. 13,726) empfiehlt
...llung photographischer
...n Bromsilber, Jod- oder Chlorsilber
...fachen Menge Ameisensäure oder
...sion wird entweder für sich benutzt,
...wozu sie mit Alkohol verdünnt werden
...roxylin, welches sich in Essigsäure löst.
...lin in 50 Grm. Essigsäure und 50 Grm.
...en Volumtheilen mit der oben genannten
...h einem anderen Verfahren fällt man eine
...ellte Collodiumemulsion mit Wasser aus,
...r oben genannten Säuren. Dazu setzt man
...oder in Auflösung. Folgendes Verhältniss
...niedergeschlagenes Bromsilberpyroxylin löst
...ol und 90 Grm. Essigsäure auf und fügt dann
...welche in 20 Grm. Essigsäure gelöst ist. Man
...l Pyroxylin und fügt fein vertheiltes Bromsilber
...oldsalze hinzu, oder man erzeugt dieselben in der
...ung. Alle diese Emulsionen zur Zurichtung photo-
...m lassen sich sowohl trocken, als nass verwenden. —
...C. Quidde[1]) gelobt. — H. W. Vogel[2]) findet
...der Empfindlichkeit gegen schwach brechbare Strahlen
...atineemulsion mit reinem Bromsilber obenan steht, ihr
...iumgelatineemulsion mit Bromsilber und $^1/_{14}$ Jodsilber;
...ist diese Empfindlichkeit bei Gelatinebromsilber. Gela-
...nd Collodiumgelatineplatten unterscheiden sich ferner da-
...bei sehr starker, hinreichend lange dauernder Belichtung
...ild bei ersteren leicht umkehrt, so dass statt eines negativen
...positives entsteht und dass diese in der Praxis sehr störende
...ei Collodiongelatineplatten viel schwieriger eintritt. — Der-
...spricht neuere Entwickler.

...otograph. Mittheil. 1881 p. 33.
...richte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1024.
...otograph. Mittheil. 1881 p. 40.

graphen, aber nicht mehr zur Reproduction von Zeichnungen Die Analyse der fixirten Bilder zeigt, wie wenige Milligramm (1 nothwendig sind, um ein 100 Quadratcentim. umfassendes Bild Es tritt aber auch zu Tage, dass bei der alkalischen Pyrogall lung das negative Bild weniger reducirtes Silber zu enthal als bei der Entwicklung mit Eisenoxalat, was den Grund da die erstere bräunliches, photographisch besser deckendes Sil letzteres bläulich schwarzes. Die nachstehende Tabelle sammensetzung einer nassen Collodionbadplatte sammt dem Silberbade auf 100 Quadratcentim.

Gewicht des gewaschenen, trockenen, Jodbromsilber haltigen Collodionhäutchens	. . . .	0,04
Vorhandenes metallisches Silber	In Form von Jodbromsilber .	0,0
	In Form von Silbernitrat als anhaftendes Silberbad (1:10)	0,0
	Gesammtmenge des Silbers .	0,
Gehalt des entwickelten, fixirten, normalen Bildes an Silber	. . . .	[illegible]

Daraus ergiebt sich, dass die nassen Collodion menge des Silbers in Form von anhaftender Silberni und dass die Gesammtmenge an Silber nicht ganz Bromsilbergelatineplatten von mitteldicker Schicht lich geringer als bei sehr reichlich dick aufgegoss Im fertigen fixirten Negativ ist der Silbergehalt bei Emulsionsplatten; der Silbergehalt des Bild Verfahren gänzlich aus der anhaftenden Silberlö nun, wie viel von dem auf der Platte befindlichen S verwendet wird und wie viel unnütz in den Fixir sich, dass von der zur Zurichtung der Platte wendeten Gesammtmenge Silber verbraucht we

	Im Bromsilber-gelatine-Verfahren
Zur Bildererzeugung	16 bis 21 Pr
Es gehen in den Entwickler und in das Waschwasser .	0
„ „ in den Fixirer . . .	74 bis 7
„ „ in die Abtropfpapiere .	0
„ „ in das Waschwasser .	0
Verlust beim Abtropfen, durch Abschnitzel u. a.	0

Diese Zahlen zeigen, dass in der T graphischen Praxis häufig benutzten Pr verfahren im Mittel nicht nur am wen Platten benöthigt wird, sondern dass vollständigsten bei der photographis

Nr. 13,537) beschreibt einen Apparat um photographische Aufnahmen im Freien mit nassen Collodiumplatten machen zu können, — E. J. Molera (*D. R. P. Nr. 13,148) die Herstellung mikroscopischer Photographien, namentlich von Schriftstücken.

Um Photographieplatten und andere Gegenstände mit einer Schicht von Gelatine, Harz o. dgl. zu überziehen, bringt G. Eastman in Rochester, Nordamerika (*D. R. P. Nr. 11,832) die flüssige Masse, mit welcher die Gegenstände überzogen werden sollen, in einen Trog, in welchem sich eine Walze dreht. Man führt dann die zu überziehende Platte in einer der Drehung entgegengesetzten Richtung über die Walze, so dass die Platte sich mit einer gleichmässigen Schicht der Flüssigkeit überzieht, kehrt sie dann mit dem Ueberzug nach oben, legt sie auf eine horizontale Fläche und lässt sie trocknen. — W. Wendtland in Berlin (*D. R. P. Nr. 14,315) beschreibt eine Heiss-Satinirmaschine für Photographien, — F. E. Perger in Düsseldorf (*D.R.P. Nr. 14,356) ein Negativ-Retouchirpult, — J. Carbutt[1]) Neuerungen in der Photographie. — Bezüglich specieller Vorschriften für Photographen muss auf die bekannten Fachjournale[2]) verwiesen werden.

J. M. Eder[3]) verfasste ein ausführliches Handbuch der Photographie, welches sich u. a. durch sorgfältige Literaturnachweise auszeichnet. — F. Haugk und F. Wilde[4]) geben Anleitung die Photographie mittels Gelatineemulsionsplatten zu erlernen. — Obernetter[5]) bespricht Münchens Verdienste und Leistungen in der Photographie seit Erfindung derselben.

---

1) Journ. Frankl. Inst. 1881 p. 463.

2) Photograph. Archiv; Photograph. Mittheilungen; Photograph. Correspondenz; Photograph. Wochenblatt.

3) Handbuch der Photographie; Halle 1882 bei W. Knapp.

4) Vademecum des Amateur-Photographen; Görlitz 1881.

5) Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1881 p. 428.

VII. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

Fette und Schmiermittel.

H. Ritthausen[1]) giebt Beiträge zur Kenntniss der Oelsamen. Darnach enthielten die Pressrückstände von indischem gelbem und braunem Raps und von in Ostpreussen erbautem Rübsen:

	Inländ. Rübsen	Brauner,	Gelber ostind. Raps
Wasser	13,17 Proc.	10,80 Proc.	10,59 Proc.
Asche	7,43	7,57	6,70
Oel	7,53	10,41	12,21
Stickstoff	5,228	5,646	5,81
Proteïnsubstanz	31,368 Proc.	33,876 Proc.	34,86 Proc.

Ausser dem bei der quantitativen Stickstoffbestimmung gefundenen höheren Gehalt an Eiweisskörpern ergab die Untersuchung in den indischen Rapskuchen einen ungewöhnlich hohen Gehalt an myronsaurem Kalium, nach der Menge des beim Anrühren mit Wasser entwickelten Senföles zu schliessen, etwa gleich dem des schwarzen Senfs. Der inländische Rübsen ergab nur wenig Senföl. Die nahe liegende Vermuthung, dass eine grobe Verfälschung mit Senfsamen oder beim Ankauf der Oelsamen eine Verwechslung von Raps mit Senfsamen stattgefunden habe, erwies sich als nicht stichhaltig, da ein Kulturversuch den braunen und gelben Samen als von Brassica rapa stammend erkennen liess. Das Vorkommen so grosser Mengen Myronsäure in Samen, welche allgemein für frei davon gelten, ist bemerkenswerth, zumal das Auftreten von Senföl nach dem Vermischen gepulverter Raps- und Rübsenkuchen mit Wasser bisher als Beweis einer stattgefundenen Verfälschung angesehen wird. Weitere Versuche ergaben, dass sämmtliche Rübsenpressrückstände und Samen Senföl, wenn auch in verschiedener Menge, entwickelten, in allen demnach die Myronsäure enthalten sein musste, so dass sie als ein stets vorkommender Bestandtheil davon bezeichnet werden kann. Russische Rapskuchen (von Brassica napus)

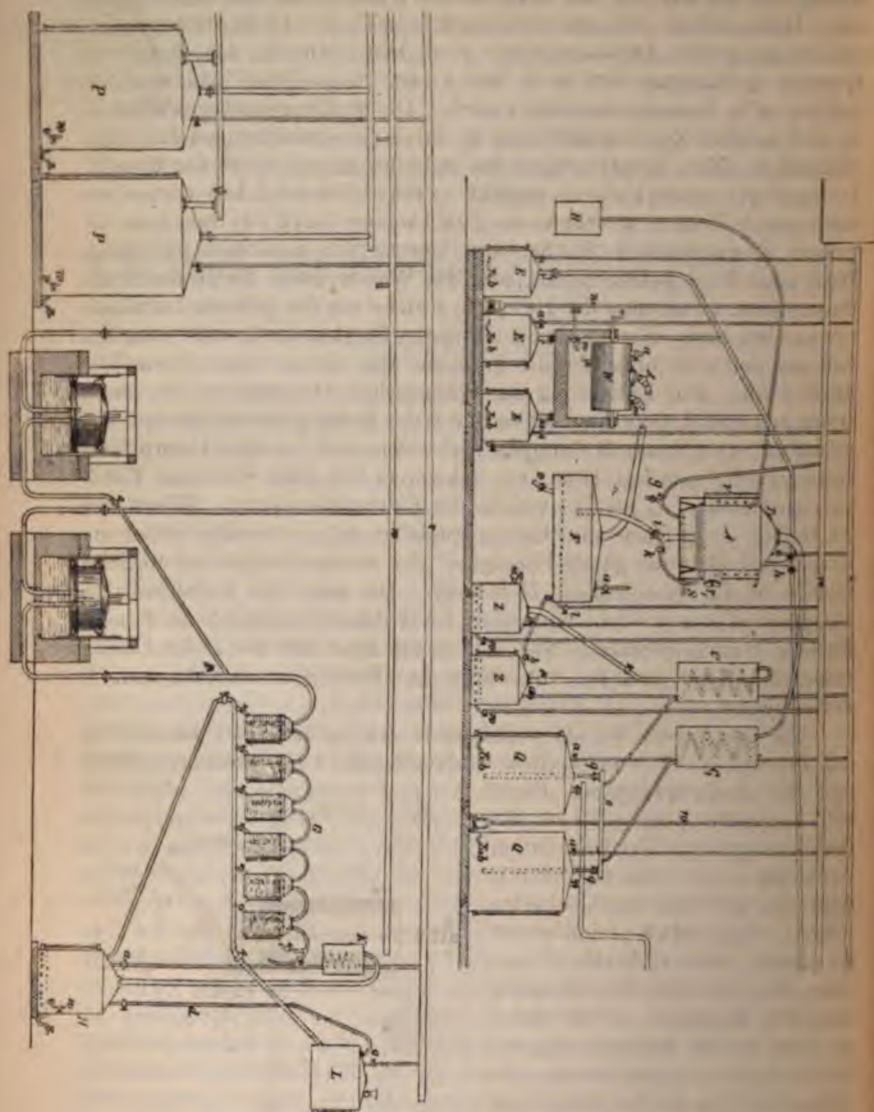
1) Journ. f. prakt. Chemie 24 p. 257.

gaben jedoch keine Spur von Senföl, ebenso hier gebaute Samen von Brassica napus; es liess aber der eigenthümliche unangenehme Geruch, welcher bei Einwirkung des Wassers sehr stark hervortrat, auf die Bildung eines anderen Schwefel haltigen Körpers und auf das Vorkommen einer anderen Schwefelverbindung in den Fruchtkörnern schliessen. — E. Rost in Dresden (*D. R. P. Nr. 14,455) construirte eine Spindelpresse zum Auspressen von Fett und Oel, — M. Ehrhardt in Wolfenbüttel (*D. R. P. Nr. 14,990) eine hydraulische Oelpresse ohne Einschlagtücher und mit selbstdichtendem Abschluss der Presskästen [1]).

Zur Gewinnung von Oel mittels Petroleumessenz (vgl. Jahresb. 1880 S. *840) nach A. Pongowski in Sorgues sur L'Ouvèze, Frankreich (*D. R. P. Nr. 12,347), nimmt der mit einem Heizmantel *V* umgebene Apparat *A* (Fig. 204 S. 908) die zu entölende Masse durch das Mannloch *T* auf, welche auf einen Doppelboden zu liegen kommt. Nachdem das Mannloch luftdicht geschlossen ist, füllt man den Behälter durch Hahn *h* mit der lösenden Essenz aus dem grossen Behälter *P* bis zur Höhe des Domes. Der Heizmantel *V* wird nun durch Hahn *g* mit Wasser gefüllt und durch Röhren *S* vom Dampfkessel aus Dampf in das Heizwasser eingelassen. Man erhitzt den Inhalt von *A* bis zum Sieden und lässt die sich entwickelnden Dämpfe nach dem Kühlapparat C_1 gehen; nach ungefähr $^1/_2$ Stunde öffnet man den Hahn *i*, um die Flüssigkeit in das Filter *F* überzuführen, welches ebenfalls mit einem durchlöcherten Doppelboden versehen ist, der mit Leinwand bedeckt wurde. Unter Zurücklassung des Schlammes fliesst die Flüssigkeit in die Destillirblase *Z*. Der Apparat *A* wird darauf wiederum mit Essenz gefüllt und diese 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit leitet man ebenfalls in das Filter, führt sie dann aber durch den Ablasshahn *v* in den Auslaugungsapparat *E* über. Wenn die letzte Auslaugung vollendet ist, so muss die Essenz gewonnen werden, welche im Rückstand in *A* zurückbleibt. Der Heizmantel *V* enthält eine lange Schlangenröhre, die in mehreren Windungen um den Apparat herumgeht und sich an die Röhrenleitung anschliesst, welche zu einer doppelt wirkenden Luftpumpe *B* führt. Es wird nun Luft durch die Schlangenröhre getrieben, welche sich erwärmt und durch den Hahn *k* in den Apparat *A* eindringt. Wenn die heisse Luft alle Essenz aus dem Rückstand getrieben hat, so öffnet man das Mannloch T_1, um den Apparat zu leeren. Die für die Austreibung angewendete heisse Luft geht nach dem Schlangenröhrenkühler *C*, wo sich ein Theil der Essenz niederschlägt, welche in die Zwischenblätter *Q* durch eine Röhre abfliesst, während die noch mit Essenz beladene Luft aus diesen Behältern durch die Röhre *a* in die grosse, oberhalb gelegene Luftröhre *z* eintritt, welche mit dem Gasbehälter verbunden ist. Wenn das Filter nach dem Ablaufen der Flüssigkeit nur noch mehr oder weniger Oel oder Essenz enthaltenden Schlamm enthält, so lässt man durch den Hahn *l* vom Rohr *w* aus Wasser eintreten und den ganzen

1) Dingl. Journ. 240 p. *195; 242 p. *45; 243 p. 39.

Schlamm, welcher specifisch leichter als Wasser ist, durch das zweite Rohr im Deckel nach dem Rotationsapparat *W* überlaufen. Ist der

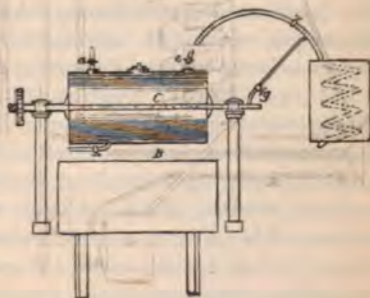


letztere genügend gefüllt, so öffnet man den Hahn *m*, um Essenz von dem grossen Behälter aus einzuführen. Nach erfolgter Füllung setzt man den Apparat in starke Bewegung, um die Lösung der im Schlamm

noch vorhandenen Oeltheile zu erzielen. Man überlässt alsdann die Flüssigkeit 2 Stunden sich selbst und, wenn sich ein vollständiger Niederschlag gebildet hat, so lässt man mittels Wasser, das von unten durch einen Hahn eintritt, die ganze Flüssigkeit nach dem Filter zurücklaufen, welches sie an die Auslaugegefässe *E* abgiebt. Den in dem Rotationsapparate gebliebenen Schlamm bringt man in die Destillirblase *Z*, in welcher alle Essenz abdestillirt wird. Die Schlangenröhrenkühler *C*, C_1 sind mit den Zwischenbehältern *Q* durch die eintauchenden Röhren *q* verbunden. Man benutzt zuerst den Behälter *Q* und, wenn der Flüssigkeitsanzeiger dessen Füllung angiebt, so führt man den Inhalt mittels von unten durch Rohr *w* zuströmendes Druckwasser durch das Rohr *o* in die grossen Essenzbehälter *P* über und benutzt den zweiten Apparat *Q*. Wenn man diese Behälter füllt, oder das Wasser durch die Hähne *b* abfliessen lässt, öffnet man die Hähne *a*, welche mit der grossen Luftröhre *z* verbunden sind. Die mit den flüchtigsten Theilen der Essenz behaftete Luft sammelt sich ohne Verlust in einem der damit verbundenen Gasbehälter an. Zur Entleerung der Gasbehälter übt man auf sie einen Druck aus und drängt die Luft so durch die Rohre *p* in die Absorptionsgefässe *G*, von denen 3 Gruppen vorhanden sind. Jedes Absorptionsgefäss ist auf $^2/_3$ seiner Höhe mit schwerem Oel oder flüssigem Theer aus dem Behälter *L* gefüllt, welche die Essenz absorbiren. Wenn das 12. Gefäss einer Reihe mit Essenz gesättigt ist, so wechselt man die Gruppe und lässt die ganze Flüssigkeit der ersten Gruppe behufs Destillation in die Destillirblase *H* fliessen. Die sich hier entwickelnden Dämpfe werden in der Schlangenröhre *K* verdichtet und dann in die grossen Behälter *P* zurückgeführt. Nachdem in der Destillirblase *H* die Essenz abdestillirt, lässt man das Oel durch das Rohr *d* in den Apparat *L* zurückfliessen.

Um die Arbeit für die vollständige Austreibung der Essenz aus den Trestern nach wiederholten Auslaugungen zu beschleunigen, kann man den Auslaugeapparat (Figur 205) benutzen, bei welchem die Drehbewegung mit der Destillation verbunden wird. Ein Cylinder *B* dreht sich auf einer durchlöcherten Röhre *C*. Ein Muff verbindet auf der einen Seite Cylinder *B* mit einem den letzteren in Bewegung setzenden Zahnrade, auf der anderen Seite ist die Röhrenleitung für die Destillation angeschlossen; die Löcher in *C* lassen den Dampf der Essenz, welcher durch die Hitze gebildet ist, durch die Röhre *g* nach dem Schlangenkühler aufsteigen. Im Innern des drehenden Auslaugeapparates befinden sich zwei Querstangen, welche zur Trennung

Fig. 205.



der Masse während der Bewegung dienen. Wenn der Auslaugeapparat bis auf $^3/_4$ seiner Höhe durch die zu behandelnden Massen gefüllt ist, so führt man die Essenz durch den Hahn *e* ein, während die Luft durch den Hahn *a* nach der oberen Luftröhre entweicht. Unter dem Auslaugeapparat befindet sich ein beweglicher Bottich, der im normalen Zustande auf einem Schienengeleis ruht, aber je nach Wunsch horizontal oder vertical bewegt werden kann. Nachdem der Bottich dem Auslaugeapparat bis auf eine kleine Entfernung genähert ist, füllt man den ersteren mit Wasser und bringt den Inhalt von *B* zum Kochen. Der Dampf entweicht während $^1/_2$ Stunde durch den Hahn *e* in den Kühler. Man lässt den Bottich nieder und die Flüssigkeit des Auslaugeapparates durch den gegenüber *a* befindlichen Hahn, welcher mit dem Filter in Verbindung gesetzt wird, ablaufen. Sind die Auslaugungen beendigt, so hebt man den Bottich wieder und geht zur Abdampfung der Essenz über, welche in der bearbeiteten Masse bleibt. Man giebt dem Auslaugeapparat eine Bewegung von 3 bis 4 Umdrehungen in der Minute und setzt diese Bewegung so lange fort, bis keine Essenz mehr durch die Röhre *g* überdestillirt. Ist so die Masse vollständig getrocknet, so lässt man den Bottich herunter, dreht den Auslaugeapparat derart, dass das Mannloch nach unten kommt, und entleert ihn.

Davidsohn[1]) bestreitet die Angabe, dass das Seltsam'sche Verfahren der Knochenentfettung (Jahresb. 1880 S. 821) 5 Proc. Fett mehr gebe als das Auskochen. Er erhielt bei entsprechenden Versuchen durch Auskochen mit Wasser eine Fettausbeute von 2,8 bis 4,1 Proc., durch Benzin 4,9 bis 6 Proc., von einer anderen Knochensorte durch Auskochen 2,3 bis 3,8 Proc., durch Benzin 3,43 bis 4,67 Proc. — Juncker hat zwar 4 Proc. Fett mehr erhalten als mit Wasser, hebt aber hervor, dass der aus den so behandelten Knochen gewonnene Leim dunkel und brüchig sei und eine geringe Bindekraft besitze. Zu berücksichtigen ist auch der Benzinverlust von etwa 0,5 Proc., so dass der finanzielle Vortheil des Seltsam'schen Verfahrens nicht bedeutend ist. Auch ist das mit Benzin oder Schwefelkohlenstoff erhaltene Fett minder gut verkäuflich als das durch Kochen mit Wasser dargestellte, während durch ersteres Verfahren die Knochen stickstoffreicher bleiben. — Deiss (Jahresb. 1861 S. 485) entfettete die Knochen bereits vollständig mit Schwefelkohlenstoff. Da aber das erhaltene Knochenfett einen sehr üblen Geruch behielt, der Leim und die Knochenkohle auch minder gut als bei Behandlung mit Wasser waren, so ist dieses Verfahren verlassen worden. Zudem behauptet E. van Haecht[2]), dass Schwefelkohlenstoff nicht unter einem Druck von 10 Atm. angewendet werden könne, da sich der Schwefelkohlenstoff unter einem solchen Druck durch die Reibung entzünden würde. Er empfiehlt daher die Anwendung von Ben-

1) Chem. Industrie 1881 p. 188.
2) Seifenfabrikant 1881 p. 292.

zin, welches zu diesem Zweck zuerst im Jahre 1875 von Bolder und Adamson in Philadelphia angewendet wurde.

Th. Richters in Breslau (*D. R. P. Nr. 14,934) verwendet zum Entfetten der Knochen zwei aus starkem Blech hergestellte Gefässe *A* und *B* (Fig. 206 und 207) mit doppeltem Boden, welche je in einem weiteren, oben offenen Gefässe *C* stehen und mit Vacuummeter *L* versehen sind. Die Gefässe *A* und *B* werden nun durch die verschliessbaren Oeffnungen *F* mit Knochen gefüllt, welche auf den Siebböden *K* zu liegen kommen; dann schliesst man alle Hähne bis auf *a* und *e* und

Fig. 206.

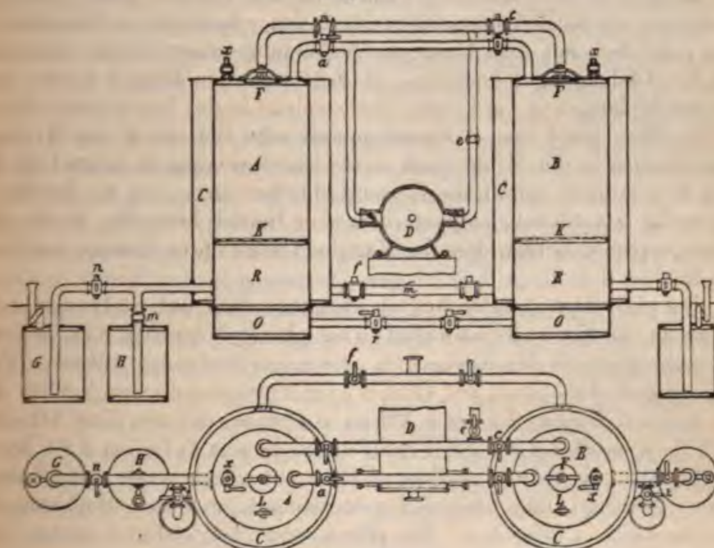


Fig. 207.

setzt die Luftpumpe *D* in Gang. Ist ein genügendes Vacuum in *A* entstanden, so lässt man Wasser aus dem Gefäss *H* durch Oeffnen des Hahnes *m* in den Raum *R* eintreten, schliesst *m* und öffnet den Dampfhahn *r*. Der in den Zwischenraum *O* eintretende Dampf bringt das in *R* enthaltene Wasser zum Sieden und mit dem in *A* sich entwickelnden Wasserdampf wird die darin befindliche Luft mittels der Luftpumpe *D* durch Hahn *e* entfernt. Dann setzt man die Luftpumpe ausser Betrieb, schliesst alle Hähne bis auf *n*, so dass das Lösungsmittel, Benzin, Schwefelkohlenstoff u. dgl. von *G* nach *R* übertritt. Der Hahn *n* wird zugedreht, das Benzin durch Einlassen von Wasserdampf in den Raum *O* verdunstet, der Wasserhahn *f* geöffnet, so dass kaltes Wasser in das Gefäss *C* tritt und sich das fetthaltige Benzin im Raume *R* verdichtet. Nachdem dann das Wasser aus *C* abgelassen ist, lässt man wieder Dampf in *O* eintreten; die so entwickelte Hitze verdunstet das Benzin, welches

die Luftpumpe *D* mit Hilfe der geöffneten Hähne *a* und *c* nach *B* hinüberdrückt. *B* ist inzwischen in gleicher Weise, wie bei *A* angegeben, luftleer gemacht; dort wiederholt sich derselbe Vorgang wie in *A*. Unterdessen wird durch die Oeffnung des Lufthahnes *x* das Vacuum in *A* aufgehoben und man kann nun das abgeschiedene Fett durch den Hahn *z* ablassen. Die entfetteten Knochen werden durch *F* entfernt und frisches Material eingefüllt, so dass in *A* der Entfettungsprocess, wenn er in *B* beendigt ist, von neuem beginnen kann. Auf diese Weise ist ein ununterbrochener Betrieb möglich und das Benzin u. dgl. wandert ohne Verlust von einem Gefäss in das andere. An Stelle der Hähne können auch entsprechende Ventile angebracht werden; ebenso lässt sich beim Verdunstungsprocess die künstliche Erhitzung durch Dampf entbehren, wenn man ein entsprechend grosses Vacuum erzeugt, in welchem das Benzin u. dgl. schon bei der gewöhnlichen Lufttemperatur in Gasform verwandelt wird.

Nach einem weiteren Vorschlage desselben (D. R. P. Nr. 15,984) werden die zu entfettenden Stoffe in ein dicht zu verschliessendes Gefäss gebracht, worauf man dieses möglichst luftleer pumpt und nun Benzin oder Schwefelkohlenstoff eintreten lässt. Nun setzt man die Luftpumpe wieder in Gang, so dass sich der Behälter mit den Dämpfen des Lösungsmittels füllt, lässt dann Luft zutreten, so dass sich die Dämpfe verflüssigen und das Fett auflösen. Die Fettlösung sammelt sich im untern Raume des Gefässes an, worauf das Lösungsmittel unter Anwendung des Vacuums wieder verdunstet und in geeigneter Weise im Kühler wieder verdichtet wird.

Zur Gewinnung von Thran aus Fischen und Fischabfällen werden diese nach A. Dohrmann in Otterndorf (D. R. P. Nr. 14,502) in ein Schwefelsäurebad gebracht, dann in frischem Wasser erwärmt oder gekocht, worauf sich das Fett derselben an der Oberfläche abscheidet. Der Rückstand lässt sich als Fischguano verwerthen. — Das dem Leberthran ähnliche Colachanöl kommt von einem heringsartigen Fische, welcher sich an den Küsten von Britisch-Columbia und bei Vancouver's Insel findet. Wegen seines hohen Fettgehaltes dient er getrocknet als Fackel und wird daher auch Kerzenfisch genannt[1]).

Um das in Deutschland geschlagene Cocosöl, das sogen. Coprahöl, zur Herstellung von Toiletteseife verwenden zu können, soll man 750 Kilogrm. Coprahöl mit 15 Kilogrm. Sodalauge von 6° B. und 10 Kilogrm. Wasser 1/2 Stunde kochen und während der Zeit fleissig abschäumen. Hierauf setzt man 1,5 Kilogrm. Salz hinzu, schäumt ab und lässt weiter 1/2 Stunde kochen. Dasselbe wiederholt man unter Hinzufügung von 1,5 Kilogrm. Salz nochmals und lässt über Nacht stehen. So geläutertes Coprahöl giebt auf kaltem Wege eine zarte, weisse Seife, welche in nichts von einer solchen aus feinstem Cochinöl zu unterscheiden

1) The Pharm. Journ. 1881 p. 895.

ist[1]). — Zur Reinigung von fetten Oelen soll man 50 Liter derselben mit einer Lösung von 1 Kilogrm. übermangansaurem Kalium in 30 Liter Wasser mischen, dann, nach zweitägigem Stehen, noch 20 Liter warmes Wasser und 5 Kilogrm. rohe Salzsäure zumischen. Nach dem Absetzen wird das Oel mit Wasser gewaschen[2]).

Nach dem Vorschlage von O. Sander in Beuel bei Bonn (D. R. P. Nr. 11,951) werden zur Reinigung von Oelen zerkleinerte Hochofenschlacken mit Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Kieselsäure wird sorgfältig gewaschen und getrocknet. Dunkle Mineralöle oder Paraffinöle werden zunächst in bekannter Weise mit Natronlauge und Schwefelsäure behandelt. Nachdem das schwere Oel sich von der Säure gehörig abgesetzt hat, wird es in Kesseln unter Zusatz von Kieselsäure bis zum Eintreten der hellen Färbung erhitzt. Leichteren Mineralölen kann die Kieselsäure nach der Säurebehandlung ohne Erhitzen zugesetzt werden. Die grösste Wirksamkeit aber äussert die Kieselsäure, wenn das mit Säure behandelte Oel durch Schichten derselben filtrirt wird. Nur Spuren von Natron genügen, um das so in heller Farbe gewonnene Oel absolut frei von Säure zu machen. Beim Paraffin kann die Anwendung der Kieselsäure als eines vollständigen Ersatzes der Knochen- oder Blutkohle erfolgen, ohne dass die Behandlung mit Säure vorausgegangen ist.

Zur Herstellung von Vaseline aus Bergtheer oder Erdölrückständen werden diese nach Angabe eines Fabrikanten[3]) mittels Dampf auf etwa 30° erwärmt, dann mit 10 Proc. Schwefelsäure von 60° B. versetzt, eine halbe Stunde gerührt und dann der Ruhe überlassen. Das abgeschiedene Oel wird mit einer wässrigen Lösung von dichromsaurem Kalium gewaschen, dann mittels Dampf auf 80° erwärmt, mit gekörnter Thierkohle verrührt und absetzen gelassen, schliesslich durch mit Dampf erwärmte Filter geschickt. — L. Meyer verwirft dagegen diese Behandlung mit Chemikalien, weil sich die letzten Spuren derselben nicht wieder entfernen lassen. Er wendet daher ausschliesslich die Behandlung mit Knochenkohle an. Haben die Oele 12 bis 15 Kohlecylinder durchflossen, so hat die ursprünglich schwarzbraune Flüssigkeit eine weingelbe Farbe angenommen; wasserhell wird sie erst, nachdem sie die doppelte Anzahl Filter durchlaufen hat. Diese wasserhelle Flüssigkeit, die mit der Abnahme der Farbe immer specifisch leichter wurde, jetzt aber nicht mehr leichter wird, und wenn das Filtriren noch so oft wiederholt würde, und nunmehr von bituminösen Stoffen keine Spur mehr enthält, wird in den Duplikator gebracht, überhitzter Wasserdampf direkt einströmen lassen und die Temperatur bis 250° gesteigert. Aus dem Kessel entnommene Proben zeigen, dass, nachdem diese Temperatur einige Stunden erhalten wurde, keinerlei Aenderungen mehr eintreten. Der Dampf wird jetzt abgestellt und das fertige Vaseline (etwa

1) Seifenfabrikant 1881 p. 65.
2) Corps gras industr. 8 p. 7.
3) Pharm. Centralh. 1881 p. 467.

25 bis 30 Proc. des Rohstoffs), nachdem es durch Seidenpapier filtrirt ist, in die Versandtgefässe gefüllt. Das Schlimme bei diesem Verfahren ist der Umstand, dass die Thierkohle ungemein schnell erschöpft ist und nur einen kleinen Procentsatz ihres eigenen Gewichts Vaseline zu entfärben vermag. Es sind deshalb umfangreiche Einrichtungen zur Extraktion der in der Kohle hängen bleibenden Lösung, sowie zum Regeneriren der Kohle mittels überhitztem Dampf von 400 bis 500° erforderlich (vgl. Jahresb. 1880 S. 832).

Zur Herstellung von Schmiermitteln will R. Irvine in Royston Granton (D. R. P. Nr. 15,397) Erdöl, Erdölrückstände, Talg u. dgl. mit Seife zusammenschmelzen. — Zum Schmieren der Dampfcylinder von Lokomotiven empfiehlt E. Belleroche[1]) reines Mineralöl, für die übrigen Theile der Lokomotiven ein Gemisch von gleichen Theilen Mineralöl und Baumöl und für die Wagen Mineralöl, mit der doppelten Menge von Baumöl gemischt.

Nach K. Drechsler in Dresden (D. R. P. Nr. 13,683) wird feinstes Graphitpulver mit Eiweiss, Eigelb, Milch oder Blut zu einem festen Teig gemischt, in Formen in kochendes Wasser gebracht, damit das Eiweiss gerinnt, dann bei 90° getrocknet. Die gepulverte Masse wird auf die langsam bewegten Achsen oder Wellen aufgestreut (vergl. Jahresb. 1880 S. 824).

Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe in Schmierölen verseift A. H. Allen[2]) 5 Grm. derselben mit alkoholischer Kalilauge, verdunstet den Alkohol, löst in etwa 90 Kubikcentim. Wasser, schüttelt mit Aether aus und lässt diesen verdunsten. Es ist zu berücksichtigen, dass fast jedes Oel nach dem Verseifen etwa 1 Proc. an Aether abgiebt, so dass obiger Aetherrückstand nicht reines Mineralöl ist. Ferner kann Walrathöl auf diese Weise nicht untersucht werden, da der bei der Verseifung abgeschiedene Cetylalkohol in Aether löslich ist (vgl. Jahresb. 1880 S. 825).

L. Palmieri[3]) empfiehlt zur Untersuchung von Oelen und Geweben das Diagometer (vgl. Jahresb. 1880 S. 826). Er bringt zu diesem Zweck an dem oberen Ende einer trockenen Säule, welche frei in einem Glascylinder aufgebaut ist und deren obere Platte der besseren Isolation wegen den Glascylinder nicht berührt, einen um eine horizontale Achse drehbaren Hebel an, welcher an einem Ende einen vertikalen Metalldraht trägt. Ein ebensolcher Hebel ist mit dem Ladungsdraht des Elektrometers verbunden. Bringt man nun das zu untersuchende Oel in einen Glastrog und senkt die beiden Metalldrähte in dasselbe stets in gleicher Weise ein, so giebt die Zeit, welche verstreicht, bis das Elektrometer einen bestimmten Ausschlag zeigt, ein Maass für die Leitungsfähigkeit des Oeles. Bei reinstem Olivenöl ist letztere sehr klein, bei mit anderen Oelen versetztem dagegen wesentlich grösser. Eine

1) Revue univers. 9 p. 440.
2) Chemic. News 44 p. 161.
3) Rend. della Acc. di Napoli 1881; Beiblätter 1881 p. 525.

Ausnahme machen allein Haselnuss- und Pinienöl, mit denen aber Verfälschungen nicht zu befürchten sind. Ersetzt man das Oel durch den Faden eines Gewebes, so lässt sich in derselben Weise erkennen, ob dasselbe aus der nicht leitenden Seide oder der leitenden Baumwolle oder beiden hergestellt ist.

E. J. Maumené[1]) bestätigt seine frühere Beobachtung[2]), dass Schwefelsäure, welche zuvor auf 320° erhitzt wurde, nach dem Erkalten sich mit Oelen weit stärker erwärmt als die gleiche, aber nicht vorher erhitzte Säure. Er beobachtete u. a. beim Mischen von 25 Kubikcentim. Leinöl und 5 Kubikcentim. Schwefelsäure folgende Temperaturerhöhungen:

	Oel aus Samen von	Alte Säure	Frisch erhitzte Säure
1)	Bombay, 3jährig	+66,2°	+148°
2)	Dep. du Nord, gekocht mit wenig Glätte	+59,0	+146
3)	Lille, 2jährig	+58,2	—
4)	Arras, frisch	+55,0	+133
5)	Russland, 1jährig	+55,0	+133
6)	Gemischt, halbjährig	+44,0	—
7)	Gemischt, 2jährig	+44,0	+120
8)	Russland, Auslese, gekocht ohne Siccativ	+44,0	—
9)	Desgl. 1 Jahr im Finstern aufbewahrt	+43,3	—
10)	Lille, 1 Monat alt	+38,0	+112

Maumené empfiehlt ferner zur Untersuchung der Oele, die Menge des zur Verseifung erforderlichen Alkalis zu bestimmen. Er erwärmt zu diesem Zweck 10 Kubikcentim. Oel mit 20 Kubikcentim. Kalilauge, welche 123 Kubikcentim. einer Doppelnormalschwefelsäure neutralisirten, und titrirt im Filtrat das überschüssige Kali mit Schwefelsäure. Bei der Prüfung einiger der oben erwähnten Leinölsorten wurden so statt 123 Kubikcentim. Schwefelsäure nach dem Abfiltriren der gebildeten Seife gebraucht bei:

	Kubikcentim.		Kubikcentim.
Nr. 4	93,6 Säure	Nr. 7	76,4 Säure
1	105,0	8	77,1
2	84,7	10	72,3

Danach erscheint es denn doch sehr fraglich, ob dieses Verfahren zur Prüfung von Oelen praktisch brauchbar ist.

Zur Untersuchung von Olivenöl auf Verfälschung mit Baumwollsamenöl erwärmt Conroy[3]) 9 Th. Oel mit 1 Th. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. und rührt bis zur Beendigung der Reaction. Reines Olivenöl erstarrt nach dem Abkühlen zu einer gelblichen festen Masse, Baumwollsamenöl wird orangeroth und bleibt flüssig. — Baumwollsamenöl hat nach C. Widemann[4]) bei 14° ein spec. Gew.

1) Compt. rend. 92 p. 721 und 723.
2) Dingl. Journ. 126 p. 204; 243 p. 323.
3) The Pharm. Journ. 1881 p. 933.
4) Monit. scientif. 1881 p. 453.

von 0,9313, gereinigt bei 16° von 0,9265. Beim Vermischen mit Schwefelsäure wird es violett, mit Schwefelsäure und dichromsaurem Kalium roth, nach dem Verseifen mit Natronlauge an der Oberfläche blauviolett. — C. Scheibe[1]) fand bei 17° 0,923 spec. Gew., für Olivenöl 0,912. Bei der Elaidinprobe erstarrt Baumwollsamenöl unvollständig und wird braun (vergl. Jahresb. 1880 S. 826).

Nach de la Souchère[2]) hat Baumwollsamenöl 0,923 spec. Gew., Olivenöl 0,915 bis 0,916, Rapsöl 0,9142, Sesamöl 0,922 und Erdnussöl 0,917. Im Olivenöl wird das Oel von Cruciferen durch die Heparreaction nach dem Verseifen mit Natron erkannt, Sesamöl durch die Rothfärbung beim Schütteln mit gleichen Theilen Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und etwas Zucker, Baumwollsamenöl durch die Braunfärbung beim Schütteln mit Salpetersäure von 1,38 spec. Gew., Erdnussöl durch die sich aus der heissen alkoholischen Lösung der abgeschiedenen Fettsäuren beim Erkalten ausscheidende perlmutterartig glänzende Arachninsäure.

Bei dem Oelprobirapparat von Thurston (vgl. Jahresb. 1880 S. 827 u. 833) wird die Qualität eines Schmieröles bemessen einestheils nach der Geschwindigkeit der Erwärmung der Lagerschalen eines auf einer rotirenden Welle frei hängenden Pendels, anderentheils nach der Ablenkung des durch die Reibung aus seiner Schwergewichtslage herausbewegten Pendels. Dieser Pendelausschlag wurde bisher bei derartigen Versuchen von Zeit zu Zeit notirt und die Zusammenstellung dieser Werthe zur Vergleichung benutzt. F. Lux in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 14,117) beschreibt nun eine Vorrichtung zur selbstthätigen Aufzeichnung dieses Ausschlages. Auf der Welle *a* (Fig. 208 bis 210) eines Pendelapparates ist eine Schnecke *b* befestigt, welche in das erste Zahnrad *c* einer auf der Brücke *d* gelagerten Zahnradübersetzung eingreift. Die Uebersetzung ist eine solche, dass der auf der nach oben verlängerten Axe des letzten Zahnrades *e* sitzende Hohlcylinder *f* sich nach Maassgabe der Wellenumdrehungen und zwar mit bedeutend verminderter Geschwindigkeit von rechts nach links um seine Axe bewegt. Dieser Cylinder kann behufs Auf- oder Ablegens eines Papierstreifens von der Axe des Zahnrades *e* abgehoben und nach Wiederaufsetzen durch eine Schraube an dieselbe festgestellt werden. An dem Pendel *h* ist in der Höhe der Axmittellinie ein horizontaler Arm *i* angeschraubt, welcher an seinem äusseren Ende den horizontalen Bolzen *k* trägt. Dieser Bolzen greift in einen horizontalen Schlitz *l* der in verticaler Richtung in der Rollenführung *m m* beweglichen Schiene *n*, welche an ihrem oberen Ende eine Hülse *o* mit Spirale *p* und Stellschraube trägt, vermittels welcher ein Bleistift in normaler Richtung an den mit einem Papierstreifen bespannten Cylinder *f* angedrückt wird; die Länge des Schlitzes gestattet einen Pendelausschlag bis zu 20 Winkelgraden. Da die Reibung bei diesem

1) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1881 p. 431.
2) Monit. scientif. 1881 p. 790.

Apparat unter sonst gleichbleibenden Bedingungen proportional dem Sinus des Ausschlagwinkels ist, der Bolzen *k* aber die Schiene *n* und mit ihr den Bleistift genau um diese Sinuswerthe in verticaler Richtung hebt,

Fig. 208.

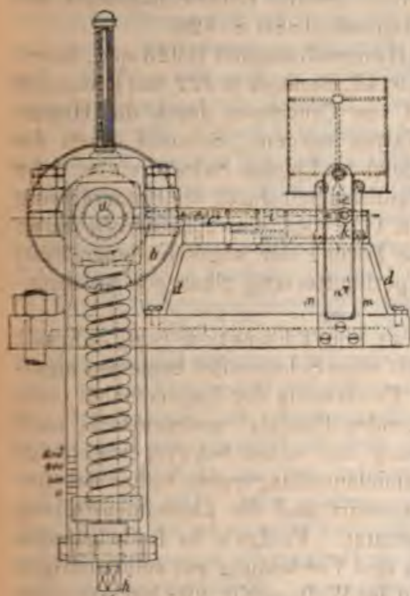


Fig. 209.

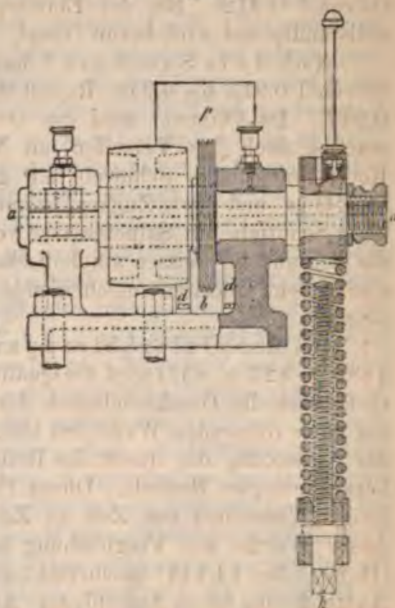
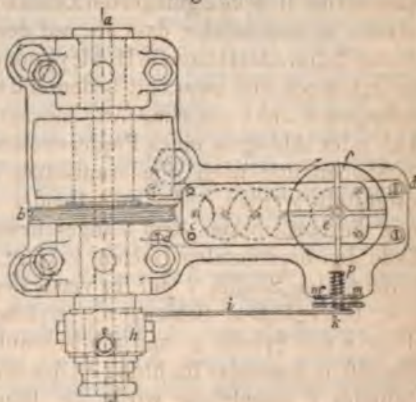


Fig 210



so ist die mechanische Wirkung eines Schmieröles genau umgekehrt proportional den Verticalabständen der von dem Bleistift beim Gang des Apparates aufgezeichneten Linie von der bei Ruhelage des Pendels durch den Bleistift markirten Grundlinie. Das auf den Cylinder *f* aufzulegende Papier ist mit einem System von verticalen und horizontalen Parallellinien von unter sich gleichbleibenden Abständen versehen. Die Abstände der verticalen Linien entsprechen einer runden Zahl von Umdrehungen der Welle, so dass die Gesammtzahl der Touren, welche der Apparat bei einem Versuch gemacht hat, leicht abgelesen werden kann; die Abstände der horizontalen Linien

[illegible] Winkels von 1° gleich machen, so dass
[illegible] wie die Berechnung der absoluten
[illegible] erfolgt.
[illegible] (D. R. P. Nr. 14,857) hat einen Apparat
[illegible] Schmierölen angegeben, welcher sich bestens
[illegible] der Fähigkeit des Schmieröles, die Rei-
[illegible] gleitender Flächen zu vermindern, dient der
[illegible] hohlen Zapfens x (Fig. 211 u. 212). Zur
[illegible] verschiedener Zustände der beiden gleitenden
[illegible] auf a schleifenden Schale b (Fig. 213) aus
[illegible] grösser gewählt als der der äusseren Fläche des
[illegible] die Berührung beider Flächen nur in einer Linie
[illegible] des Zapfens stattfindet. Die äussere Fläche
[illegible] mit dem zu prüfenden Schmiermittel ausreichend
[illegible] der Zapfen in Drehung versetzt wird, neigt sich
[illegible] punkt s des Bügels c gehende Senkrechte (Fig. 214)
[illegible] (Fig. 215 u. 216) und stellt sich bald unter einem
[illegible] Je grösser nun die gesammte Reibung selbst,
[illegible] Fähigkeit des betreffenden Schmiermittels ist, die
[illegible] den beiden Berührungslinien des Zapfens und der
[illegible] desto grösser wird die Neigung des Bügels aus
[illegible] Ruhelage heraus werden, weil das die Reibungsgrösse
[illegible] Zapfens darstellende y grösser wird. Die Neigung des
[illegible] giebt also das Maass für die Fähigkeit des Schmiermittels,
[illegible] vermindern, und wird am Umfang des untern Bügeltheiles
[illegible] Umfanges direkt abgelesen. Zur Prüfung, ob das
[illegible] Fähigkeit hat, in einem dem bestimmten Zwecke ent-
[illegible] Schale den Einwirkungen derjenigen Arbeit auf genügende
[illegible] widerstehen, welche es bei seiner Verwendung zu verrichten
[illegible] Grad der Erwärmung benutzt werden, welche die innere
[illegible] Schmiermittels in der Schicht zwischen Zapfen x und Lager y
[illegible] 217) erzeugt. Damit die beobachtete Erwärmung nur aus
[illegible] selbst stammt, wurde dem arbeitenden Zapfen die Form eines
[illegible] körpers gegeben, dessen parallel zur Drehachse gerichtete
[illegible] einem Kreisbogen gekrümmt ist, dessen Mittelpunkt aber
[illegible] der Achse selbst liegt; die ausserdem benutzte Lagerschale
[illegible] auf einem Theile der oberen Fläche des Zapfens diesem
[illegible] Auf der Lagerschale selbst ruht durch Vermittelung zweier
[illegible] Hebel h, welcher im Gestell befestigt ist und somit die Stellung
[illegible] und, da dieselbe den Zapfen umgreift, auch die Lage
[illegible] bestimmt. Nach unten ist der Zapfen nur durch die beiden
[illegible] unterstützt. Die Lagerschale, dessen Bauchfläche als Versuchs-
[illegible] übernimmt auf diese Weise gleichzeitig die Führung des
[illegible] die Stützung desselben wird durch die Rollen e bewirkt.
[illegible] des Zapfens zum Zweck einer Prüfung geschieht nun
[illegible] Auf[illegible] des zu prüfenden Schmieröles, und zwar

werden etwa 12 Tropfen desselben auf die Oberfläche des Zapfens und der Lagerfläche vertheilt und durch den kleinen Lederstreifen n (Fig. 211), welcher während der Umdrehung des Zapfens durch den schrägen Ring w hin und her bewegt wird, auch gleichmässig vertheilt erhalten.

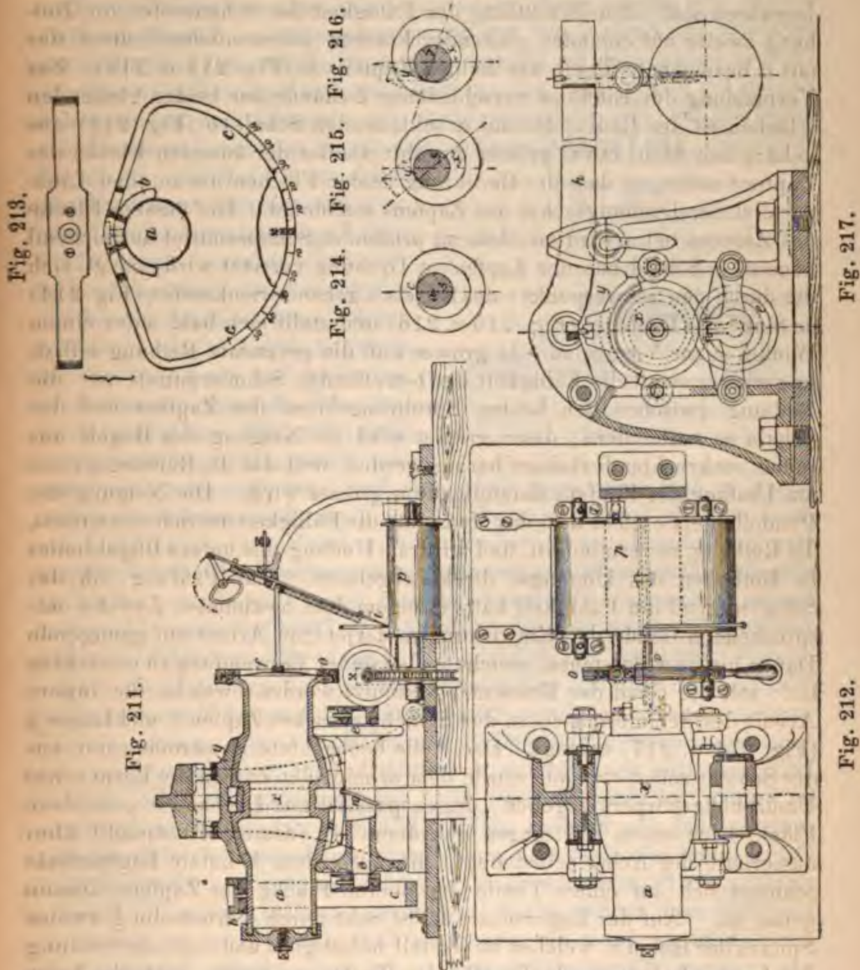
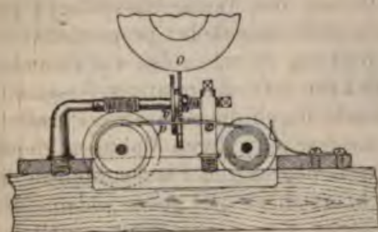


Fig. 213. Fig. 214. Fig. 215. Fig. 216. Fig. 217. Fig. 211. Fig. 212.

Der Antrieb des Zapfens geschieht bei x in der Mitte desselben durch Riemen r; der Zapfen selbst ist hohl gedreht, auf einer Seite mit einer federnden Stahlplatte gasdicht verschlossen und mit Schwefelätherdämpfen angefüllt, deren Ausdehnung durch die Wärme in den hier in Frage kommenden Grenzen etwa 10mal so gross ist als die der atmo-

sphärischen Luft. Wird nun der Zapfen durch s
Wärmeabgabe der Schmiermaterialschicht erwär
wickelte Wärme den im Innern desselben bef
diese bewirken ein Auswärtsfedern der Federpla
auf einen Schreibstift *t* mit der erforderlichen U
werden und dessen verschiedene Stellungen da
peraturen des Zapfens und der Schicht entsprec
vorüber bewegt sich ein Papierband *p* durch Rä
Zapfen bei *o* (Fig. 218) aus, so dass einer besti
desselben stets eine bestimmte Länge des abge
entspricht. Die Verhältnisse sind dabei derart g
band um
nute fortsc
250 Umd
der Stift
stände au
lungen an
richtung
getroffen,
jede 15.
gegen den
ihn darau

Fig. 218.



lassen, so dass dieser seine Stelle aufs Neue ve
mend auf die freie Beweglichkeit der Feder
Der Mechanismus des Schreibstiftes ist ausserd
sich die Spitze des Stiftes geradlinig und parall
bandes fortbewegt. Während sich nun dieses
Zapfen in Drehung versetzt worden ist, in Ric
bewegt, verändert der Stift nach Maassgabe
Wärme seine Stellung rechtwinklig zur Beweg
bandes. Die innerhalb je 15 Secunden erfol
Lage des Stiftes bilden sodann Punkte einer
kommenes Bild der Wärmeentwickelung in der
im Zapfen, in Bezug auf den Weg des Papie
drehungszahl des Zapfens giebt. Die vom S
Curve bildet sehr bald eine gerade Linie, welch
richtung des Papierbandes läuft; denn die Temp
sehr bald nach Beginn seiner Umdrehung const
der Abkühlung durch die umgebende Luft eben
nur geringen Wärmeentwickelung in der noch
Lässt man nun den Zapfen genügend lange dre
mittel schliesslich mehr oder weniger veränd
Zapfens steigt im Verhältniss zu den Arbeitsw
mittels selbst, so dass die Curve nun ihre Ric
nimmt. Je schneller das Schmiermittel seinen
je mehr es verbraucht wird, um so schneller s

Die Abscissen der einzelnen Punkte dieser Curve stellen die Umdrehungen des Zapfens, die Ordinaten die Grösse der schädlichen inneren Widerstände der Oelschicht nach Wärmemengen dar. Man hat also in der Curve ein Bild der Beziehungen zwischen Weg und Widerstand und giebt das Produkt beider somit die Grösse derjenigen Widerstandsarbeit an, welche das Schmiermittel in sich selbst durch die Beanspruchung zwischen Zapfen und Lager entwickelt hat. Dieses Produkt wird unmittelbar durch die Fläche dargestellt, welche von der Curve selbst und der durch den Umfangspunkt derselben gehenden Abscisse begrenzt wird. Bei verschiedenen Schmiermitteln sind also die inneren Widerstandsarbeiten unter sonst gleichen Umständen diesen Flächenräumen proportional, ihre mechanische Dauerhaftigkeit also diesem umgekehrt proportional. Wenn man ausserdem die Grösse des Winkelausschlages am Pendelbügel berücksichtigt, welche ebenfalls umgekehrt proportional ist der Fähigkeit des Schmiermittels, die Reibung zwischen den auf einander arbeitenden Flächen zu vermindern, so kann man die relativen Gesammtwerthe verschiedener Schmiermittel direkt durch die Grösse von Parallelepipeden von gleichen Grundflächen ausdrücken, deren Volumen gleich den Produkten aus den durch die Curve begrenzten Flächenräumen in die Grösse der Sinus der Winkelausschläge sind, und geben sodann die Höhenverhältnisse dieser Parallelepipeden das direkte Güteverhältniss der verschiedenen Materialien in Bezug auf alle Gesichtspunkte gleichzeitig unmittelbar an. Nachfolgende Tabelle zeigt die Prüfungsresultate mehrerer Oelsorten in Bezug auf deren Nutzwerth.

Nr. des Diagrammes	Namen Schmieröl	Preis für 100 Kilogrm.	Schmierwerth Grösse der von den Curven umschlossenen Widerstandsarbeitsfläche, deren Abscissen die Zeit und deren Ordinaten die Temp. des Versuchszapfens in jedem Zeitpunkte des Versuches darstellen. Absolut	Relativ	Nutzwerth in Bezug auf Preis und Schmierfähigkeit Rüböl = 1
		Mark	Quadratcentim.		
1	Rohes Rüböl	57,00	53,70	1	1
2	Achsenöl	42,00	49,50	1,08	1,47
3	Oleonaphta	28,50	80,00	0,66	1,33
4	Petrosine	26,00	62,44	0,86	1,88

H. Guerin[1]) berichtet über Versuche mit dem Apparate von Deprez und Napoli (Jahresb. 1877 S. 1013); darnach stellte sich namentlich Oleonaphta günstig.

1) Technologiste 1881 p. *117.

Seife und Glycerin.

Zur Bestimmung des Neutralfettes und der Fettsäuren im Palmöl behandelt F. Sear[1]) etwa 5 Grm. des Oeles mit 100 bis 150 Kubikcentim. Schwefelkohlenstoff und Zinkoxyd, filtrirt, verdunstet das Filtrat zur Trockne und wiegt. Den Trockenrückstand verseift er mit alkoholischer Alkalilauge, zersetzt die Seife in wässriger Lösung mit einer Säure, fällt im Filtrat das Zink mit Kaliumcarbonat und berechnet den Niederschlag auf ölsaures Zink, den unlöslichen Rückstand aber als Palmitinsäure. 5,439 Grm. Palmöl gaben z. B. 4,300 Grm. Neutralfett und Zinkoleat, dieses 0,2445 Grm. Zinkcarbonat, entsprechend 1,2265 Grm. Zinkoleat oder 1,103 Grm. Oelsäure, somit 4,300 — 1,2265 = 3,0735 Grm. Neutralfett, entsprechend 56,51 Proc. Neutralfett, 23,21 Proc. Palmitinsäure und 20,28 Proc. Oelsäure.

O. Hausamann[2]) empfiehlt zur Bestimmung des unzersetzten Fettes in Fettsäuregemengen die Titration der vorhandenen Fettsäure. Hat man eine alkoholische Lösung von Fettsäure und Neutralfett und giesst tropfenweise Alkali dazu, so wird nur die freie Fettsäure gebunden und das Neutralfett bleibt unverändert; giebt man aber gleich einen Ueberschuss von Alkali hinzu, so zersetzt sich das Neutralfett und geht mit der Fettsäure zusammen in Seife über. Fügt man also zur fraglichen Fettsäuremasse eine Alkalilösung von bestimmtem Gehalte bis zur Neutralisation, so misst man hierdurch nur die Fettsäure. Da nun aber bekanntermaassen die Fettsäuren der Stearin- oder Seifenfabrikation ein Gemenge dreier bezieh. zweier verschiedener Säuren sind, so wird man, ohne das Verhältniss zwischen diesen Säuren zu kennen, die titrirte Fettsäuremenge nicht in Zahlen ausdrücken können. Dieses Mischungsverhältniss aber bestimmt man, indem man die zu untersuchende Masse erst einer vollständigen Verseifung unterwirft. 5 Grm. der fraglichen Fettsäuremasse werden in etwas Alkohol gelöst und mit 1 oder 2 Tropfen alkoholischer Phenolphtaleïnlösung versetzt; dann wird bis zum Erscheinen der rothen Farbe alkoholisches Normalalkali zugegeben, oder aber man giebt etwas mehr zu und titrirt mit Normaloxalsäure zurück bis zum Verschwinden selbst des letzten röthlichen Schimmers. Die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Normalalkali sei beispielsweise = 17; somit ist in der Fettsäuremasse die 17 Kubikcentim. Normalalkali entsprechende Menge freier Fettsäure enthalten. Nun werden weitere 5 Grm. der Masse mit 25 Kubikcentim. alkoholischem Normalalkali im Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt. Das Alkali im Ueberschusse verseift das Neutralfett mit der Fettsäure zugleich. Dann titrirt man mittels Normaloxalsäure zurück. Angenommen, es wären

---

1) Chemic. N[illegible]. 299.
2) Dingl. J[illegible] 62.

6,7 Kubikcentim. Normalsäure gebraucht worden, so hatten demnach 18,3 Kubikcentim. Normalalkali zur Neutralisation der Fettsäure sowohl, wie des Neutralfettes genügt. War die untersuchte Masse beispielsweise eine Autoclavenmasse, also bestehend aus Stearin-, Palmitin- und Oleïnsäure, deren Moleculargewichte 284, 256 und 282 sind, so hat man die Beziehung: 18,3 Kubikcentim. entsprechen 5 Grm. des Fettsäuregemenges, somit 1000 Kubikcentim. Normalalkali = (5000 : 18,3) = 273,2 Grm., d. h. 273,2 Grm. des Fettsäuregemenges entsprechen 1 Liter Normalalkali, daher ist 273,3 das Moleculargewicht der Mischung. Nun brauchten aber 5 Grm. der Masse 17 Kubikcentim. Normalalkali; also sind in ihnen 17 × 0,2732 Grm. = 4,644 Grm. Fettsäure enthalten, in 100 Grm. somit 92,8 Proc., d. h. es sind in der untersuchten Autoclavenmasse 7,2 Proc. Neutralfett.

Hat man die Masse ein und derselben Autoclavenoperation in den verschiedenen Phasen, so braucht man die zweite Titration zur Ermittlung des Moleculargewichtes nur einmal zu machen, da das Verhältniss der Fettsäuren unter sich stets dasselbe ist und auch kein Grund vorliegt, anzunehmen, dass die Spaltung der Neutralfette sich nicht auf alle drei gleichmässig erstrecke. Man wird diese Bestimmung natürlich erst am Schlusse der Operation vornehmen, wenn der Gehalt an Neutralfett der kleinste ist, indem bei grösseren Mengen unzersetzten Fettes das Glycerin desselben, welches in der Substanz doch mitgewogen wird, die Genauigkeit des Resultates beeinflussen könnte. Man wird dann, wie überhaupt, wenn man es mit einer Masse zu thun hat, welche vermuthlich viel Neutralfett enthält, eine Probe behufs Bestimmung des Moleculargewichtes abweichend vom angegebenen Wege zunächst vollständig verseifen und mit den abgeschiedenen Fettsäuren erst die Titrirung vornehmen. Man erhitzt etwa 50 Grm. der Fettsäuremasse, bis sich Dämpfe zu entwickeln anfangen, giesst dann unter stetem Umrühren eine Mischung von etwa 25 Kubikcentim. Alkohol (95procentig), 40 Kubikcentim. concentrirte Lauge und 25 Kubikcentim. Wasser zu; die Verseifung ist eine augenblickliche. Nun kocht man mit 1 Liter destillirtem Wasser etwa 1 Stunde lang, bis aller Alkohol weg ist. Dies muss streng eingehalten werden, da sich sonst beim Ausfällen der Fettsäuren mit Schwefelsäure unvermeidlich Fettsäureäther mitbilden würde. Die niedergeschlagenen Fettsäuren werden gewaschen, zusammengeschmolzen und durch vorsichtiges Erhitzen von aller Feuchtigkeit befreit; sind etwa mechanische Unreinigkeiten vorhanden, so kann man die Fettsäuren durch ein Papierfilter (ohne Trichter) filtriren. Von dieser Fettsäuremasse nun, welche frei von Neutralfett ist, wiegt man 5 Grm. ab und titrirt mittels Normalalkali das mittlere Moleculargewicht heraus. Bei Fettsäuremassen, welche nur wenig Neutralfett enthalten, kann man aber, ohne einen grossen Fehler zu begehen, verfahren, wie es zuerst angegeben wurde. Zur Untersuchung des Ganges der Zersetzung im Autoclaven z. B. kann man durch zeitweise Titration d vorhandene Menge der bereits entstandenen Fettsäuren ermitteln; ei

zweite Titration kann die Menge der an Kalk gebundenen Fettsäure noch dazu fügen. Hierzu wird die Masse erst mit Schwefelsäure zersetzt. Zu Ende der Operation bestimmt man dann das Moleculargewicht. Man kann ferner binnen kurzer Zeit in allen Massen, von der Autoclavenmasse bis zum Oleïn des Handels, das darin enthaltene Neutralfett genau bestimmen. Bei Anwesenheit von nur zwei Fettsäuren, wie z. B. im Stearin, ergiebt sich aus der Titration auch das Mischungsverhältniss beider; ein Stearin, welcher auf 5 Grm. 18,2 Kubikcentim. Normalkali braucht, hat ein Moleculargewicht von 274,7: dies entspricht einem Verhältniss von etwa 67 Th. Stearinsäure und 33 Th. Palmitinsäure, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist:

Palmitinsäure		Stearinsäure		Mittleres Moleculargewicht	
100 Proc.	256,0	—	—	256,0	
90	230,4	10 Proc.	28,4	258,8	
80	204,8	20	56,8	261,6	
70	179,2	30	85,2	264,4	
60	153,6	40	113,6	267,2	
50	128,0	50	142,0	270,0	Differenz 2,8
40	102,4	60	170,4	272,8	
30	76,8	70	198,8	275,6	
20	51,2	80	247,2	278,4	
10	25,6	90	255,6	281,2	
—	—	100	284,0	284,0	

Ist ein Stearin mit Paraffin vermischt, so wird die Menge des letzteren rasch und sicher nach der angegebenen Methode bestimmt, indem man einfach die Fettsäure titrirt; das Moleculargewicht lässt sich in diesem Falle ohne Abscheidung des Paraffins freilich nicht bestimmen; da aber eine grosse Reihe von Versuchen ergab, dass Stearin aus Talg, sei er nun durch Pressung oder durch Destillation erhalten, ein Moleculargewicht von 273,2 besitzt, so kann man sich zur Berechnung füglich dieser Zahl bedienen. Stearin anderer Abkunft mag eine andere Durchschnittszahl ergeben. Hieran anschliessend sei bemerkt, dass Destillationsstearin stets frei von Neutralfett gefunden wurde, auch wenn das Destillationsgut solches in ziemlicher Menge enthielt; es spricht dies für die Nichtdestillirbarkeit der Neutralfette, wenigstens bei Gegenwart freier Fettsäuren; da aber auch die Verluste und die Acroleïnbildung bei solchen Massen keine abnormen sind, so lässt sich annehmen, dass die hohe Destillationstemperatur, verbunden mit dem Dampfe, ähnlich dem Autoclaven wirkt.

Bei der Untersuchung von Seife werden nach C. Hope[1] zur Bestimmung des Wassergehaltes etwa 5 Grm. in dünne Scheiben geschnittene Seife [illegible] Wasserbade erwärmt, gewogen, mit einer

1) Chemic. N[illegible]

Nadel mehrfach durchstochen, nochmals einige Stunden erwärmt und wieder gewogen. Stimmen beide Wägungen, so ist die Seife trocken; ein Verlust soll bei diesem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht stattfinden. Um die Fettsäuren zu bestimmen, werden etwa 5 Grm. der zerkleinerten Seife in einer Scheideröhre in 50 Kubikcentim. Wasser von 33 bis 40° gelöst, mit der zur Zersetzung genügenden Menge Essigsäure und 50 Kubikcentim. Aether versetzt und durchgeschüttelt. Nach dem Absetzen lässt man die wässerige Lösung abfliessen, wäscht die ätherische Lösung noch einige Mal mit warmem Wasser aus, giesst sie in ein Becherglas, spült die Scheideröhre mit Aether nach, verdunstet auf dem Wasserbade und wiegt die trockenen Fettsäuren. Um den Gesammtgehalt an Alkali zu finden, löst man 30 Grm. Seife in heissem Wasser, versetzt mit 50 Kubikcentim. Normalschwefelsäure, füllt zu 500 Kubikcentim. auf, filtrirt und titrirt 100 Kubikcentim. mit Normalnatron zurück. In der völlig neutralen Lösung wird zur Bestimmung des Chlornatriums das Chlor mit Zehntelnormalsilber und Kaliumchromat titrirt. Zur Bestimmung des freien Alkalis löst Hope 3,1 Grm. Seife in Alkohol, filtrirt und titrirt mit Zehntelnormalsäure und Phenolphtaleïn. Der Rückstand auf dem Filter wird zur Bestimmung von vorhandenen Carbonaten und Wasserglas in heissem Wasser gelöst, das Filtrat mit Kohlensäure neutralisirt, aufgekocht, von etwa ausgeschiedenem Kalk abfiltrirt und die Lösung mit Zehntelsäure titrirt. Ferner löst man 5 Grm. Seife in Alkohol und bestimmt im Rückstande die durch Säure ausgetriebene Kohlensäure mit Barytwasser. Zur Bestimmung des schwefelsauren Natriums werden 10 Grm. Seife in Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt und im Filtrate die Schwefelsäure mit Chlorbaryum bestimmt. In der Asche von 25 Grm. Seife bestimmt man schliesslich in bekannter Weise Kieselsäure, Kalk und Eisen. Hope erinnert noch daran, dass die Fettsäuren bei der Analyse als Hydrate erhalten werden, während sie in der Seife als Anhydride vorhanden sind (vgl. Jahresb. 1880 S. 441).

Zur Nachweisung von Alkohol in transparenten Seifen schüttelt H. Jay[1]) 50 Grm. zerschnittene Seife mit 30 Kubikcentim. concentrirter Schwefelsäure bis zur Lösung, fügt dann Wasser hinzu und lässt abkühlen. Die abgegossene wässrige Flüssigkeit wird neutralisirt, destillirt, vom Destillat werden die ersten 25 Kubikcentim. mit 0,5 Kubikcentim. Schwefelsäure und 0,5 Kubikcentim. Chamäleonlösung (15 Grm. im Liter) versetzt, dann nach einigen Minuten mit 8 Tropfen einer Natriumhyposulfitlösung von 33° B. und 1 Kubikcentim. Fuchsinlösung (1 Decigrm. im Liter). Eine nach etwa 5 Minuten auftretende schön violette Färbung zeigt die Gegenwart von Alkohol an. — P. Lohmann[2]) giebt einen heiteren Beitrag zur Beurtheilung der von Th. Werner verübten Seifenanalysen.

---

1) Bullet. de la Soc. chim. 35 p. 51.
2) Seifenfabrikant 1881 p. 324.

Hochfeine Toilettenseifen sind allerdings auf kaltem Wege auch nicht zu erzielen, da durch die Wärme, welche bei der Verseifung entsteht, die Riechstoffe theilweise verflüchtigt und besonders die feineren verändert werden. Ein grosser Vortheil der kalten Verseifung liegt in dem Umstand, dass sich keine Unterlauge bildet, die so vielen Seifenfabrikanten lästig wird, und kein Glycerin verloren geht. Es dürfte sich empfehlen, die Fette, bevor sie in der Seifensiederei Verwendung finden, durch den Autoclaven gehen zu lassen und das Glycerin abzuscheiden (vgl. S. 941).

Nach Ch. Reul[1]) wurde die „Prima weisse Kernseife", auch glattweisse Seife, Wachsseife oder Elaidinkernseife genannt, zuerst von J. B. Grodhaus in Darmstadt i. J. 1843 aus schönem, weissem Talg und Cocosöl dargestellt. Nach seiner Angabe wird der Talg (500 Kilogramm) mit Sodalauge von 10° B. zu Kern verseift und klar gesotten, die Unterlauge nach 2 bis 3stündigem Absetzen entfernt. In einem zweiten Kessel wird das Cocosöl (150 Kilogrm.) mit Sodalauge von 20° B. verleimt und auf Stich abgerichtet, der Kern darauf geschöpft und das Ganze wie eine Eschweger Seife behandelt. Sobald die Seife Rosen bricht, wird das Feuer theilweise unter dem Kessel entfernt und dem Seifenleim Salzwasser von 20° B. unter einmaligem Aufsieden beigegeben, bis eine Probe mit dem Daumen sich nur wenig nässend oder am Spatel kurz ablaufende Häkchen zeigt. Nach einmaligem Aufstossen der Seife muss das Feuer ganz entfernt und das etwa fehlende Salzwasser eingekrückt werden, da die Seife bei weiterem Sieden leicht in Schaum übergeht. Die fertige Seife wird über Nacht oder besser 24 Stunden gut zugedeckt im Kessel stehen gelassen. Hierauf nimmt man den Schaum, welcher sich etwa auf der Oberfläche gebildet hat, ab, schöpft langsam und vorsichtig die schöne wachsartige Kernseife bis auf den Leim in die Form und deckt gut bis andern Tags zu. Beim Anschnitt findet man eine reine, weisse, silberflussartige Kernseife. Der niedergeschlagene Leim wird mit Salz in Kernseife verwandelt und dieser sogenannte Leimkern zu gelben Bleich- oder Harzkernseifen verwendet. Nach Reul werden ferner 300 Kilogrm. Talg mit Sodalauge von 14° B. verseift und gut abgerichtet. Ist der Seifenleim klar und gut durchgesotten, so werden demselben 150 Kilogrm. Cocosöl oder Palmkernöl beigegeben. Die Masse wird mit Sodalauge von 25° B. auf geringen Stich abgerichtet, sodann ausgesalzen und klar gesotten. Die Seife bleibt über Nacht im Kessel stehen, damit sich die Unterlauge gut absetzt. Hat man keinen zweiten Kessel, so pumpt man die Salzlauge aus, oder man schöpft die Kernseife vorsichtig von der Lauge ab. In einen zweiten Kessel giebt man so viel Sodalauge von 25° B., als zur Verseifung von 50 Kilogrm. Cocos- oder Palmkernöl erforderlich ist, und macht Feuer. Ist die Lauge heiss geworden, so schöpft man die Kernseife darauf und giebt die 50 Kilogrm. Cocos- oder Palmkernöl

1) Seifenfabrikant 1881 p. 2 und 29.

dazu. Sobald das Oel bei mässigem Feuer und Krücken sich verseift und die Kernseife in der halbleimigen Masse sich gelöst hat, bildet sich die weisse abgesetzte Seife sofort auf der Oberfläche und der wässerige Leim schlägt sich nieder. Nach einem dritten Verfahren werden 100 Kilogrm. Talg, 100 Kilogrm. weisses Oleïn oder Schmalz und 50 Kilogrm. Baumwollsaatöl mit Sodalauge von 14° B. verseift. Sobald der Leim klar ist, werden 25 Kilogrm. Cocosöl oder Palmkernöl zugefügt und mit Sodalauge von 25° B. auf guten Stich abgerichtet, wobei man etwa 10 Kilogrm. Salz beigeben kann. Ist alles gut verbunden und durchsotten, so salzt man bei wenig Feuer aus. Ist der Kern strotzig und rund, so macht man wieder stärkeres Feuer und siedet die Seife klar, giebt dann die Abschnitte hinzu und lässt über Nacht im Kessel stehen, damit die Unterlauge sich gut absetzt. Am folgenden Tage wird letztere durch Ueberschöpfen oder Auspumpen entfernt. Man krückt nun nach und nach bei mässigem Erhitzen heisses Wasser in den rauhen, strotzigen Kern. Sind die beim Zugeben des Wassers entstehenden sogenannten Wasserknoten durch fortgesetztes Krücken gelöst und hat die Seife die Eigenschaft bekommen, dass der Leim sich absetzt, so ist die Seife fertig. Man erkennt dies leicht daran, dass sich auf der Oberfläche der Seife, wenn man sie einige Minuten ruhig stehen lässt, ein transparentes Häutchen zeigt. Dann entfernt man das Feuer, schliesst die Feuerthür und Kesselzüge und deckt den Kessel gut zu. Die Seife bleibt 24 Stunden im Kessel stehen, ehe sie von dem Leim abgeschöpft wird. Dieses Verfahren ist das vortheilhafteste von allen. Die Seife ist ganz schaumfrei und bekommt niemals Flecken; nur wird sie nicht so schön weiss wie die vorige, bleicht aber binnen 8 Tagen gut nach. Der niedergeschlagene Leim wird auch bei diesem Verfahren ausgesalzen und der so erhaltene Kern für andere Seifen verwendet. Da zum Ausschleifen der Seife viel Wasser verwendet ist, so darf man die Mutterlauge nicht gleich fortgiessen, muss sie vielmehr einige Tage ruhig stehen lassen. Es bildet sich dann auf der Oberfläche eine Schicht wässeriger Seife, die man abnimmt und zu gelben Harzseifen verwenden kann. Die abgesetzte Salzlauge, welche obenauf klar ist, aber am Boden viel Unreinlichkeiten enthält, giesst man fort. — Hierzu werden Bemerkungen gemacht von H. Perutz u. A.[1]). Darnach giebt die Preisberechnung der glattweissen Kernseife je nach der angewandten Methode ausserordentlich verschiedene Resultate. Talg ist trotz seines hohen Preises immerhin insofern von Vortheil, als er die Eigenschaft besitzt, die grösste Ausbeute an getrennter Seife zu geben, wenngleich nicht zu verkennen ist, dass die daraus dargestellte Seife leichter gelbe Flecke erhält, als wenn man einen grösseren Procentsatz von Cocosöl oder Palmkernöl nimmt. Auch tritt bei grossem Talggehalt häufig ein Ranzigwerden der Seife ein, eine Erscheinung, die in mangelhafter oder in zu rasch erfolgter Verbindung oder in Verwendung

1) Seifenfabrikant 1881 p. 247 und 338.

von zu kaustischer Lauge zu suchen ist. Zu einem Sud glattweisser Kernseife wurden z. B. verarbeitet 500 Kilogrm. Talg, 50 Kilogrm. Baumwollsaatöl und 300 Kilogrm. Palmkernöl:

500 Kilogrm. Talg	400,—	Mark
50 „ Baumwollsaatöl	29,—	„
300 „ Palmkernöl	174,—	„
Salzverbrauch beim Kernsieden	5,75	„
Soda und Kalk	55,25	„
Kohlen	2,—	„
Salz zum Trennen des Leims	2,45	„
Arbeitslohn	33,70	„
10 Proc. Unkosten	70,20	„
Zusammen	772,35	Mark

Die Ausbeute betrug 892 Kilogrm. weisse Seife. 454,5 Kilogrm. schaumfreien Kern, zusammen 1346,5 Kilogrm. Von der verkäuflichen Seife gehen 3 Proc. = 27 Kilogrm. für Eintrocknen ab, bleiben 1319,5 Kilogrm., welche 772,35 Mark kosten oder 100 Kilogrm. 58,54 Mark. Bei Verwendung von 300 Kilogrm. Palmkernöl, 250 Kilogrm. Talg, 100 Kilogrm. Baumwollsaatöl und 300 Kilogrm. Cocosöl wurden 841 Kilogrm. weisse Seife und 535,5 Kilogrm. abgesalzener Kern erhalten, so dass sich hier 100 Kilogrm. auf 54,24 Mark stellten. Bei dem ersten Sud Seife wurden also für 100 Kilogrm. Fett 158,5, beim zweiten dagegen nur 153 Kilogrm. frischgeschnittener Seife erzielt. In beiden hier angegebenen Berechnungen ist der abgesalzene Kern zum Werth der verkäuflichen Seife in Rechnung gestellt. Die Ansichten über diesen Punkt sind sehr verschieden, doch ist es wohl richtiger, dass er geringer gerechnet und der Preis der verkäuflichen Seife dem entsprechend erhöht werden muss.

Die Herstellung der Eschwegerseife bespricht eingehend Ch. Reul[1]). Darnach sind folgende Ansätze empfehlenswerth: Zu

100 Kilogr.	Talg gehören	70 Kilogr.	Cocosöl od. Palmkernöl
75 „	Talg u. 25 Kilogr. gebl. Palmöl geh.	75	„
50 „	„ „ 50 „ „ „ „	75	„
100 „	gebleichtem Palmöl gehören	75	„
50 „	Talg u. 50 Kilogr. Knochenfett geh.	80	„
50 „	g. Palmöl u. 50 Kilogr. „ „	80	„
50 „	Talg u. 50 Kilogr. Schmalz „	85	„
50 „	g. Palmöl u. 50 Kilogr. „ „	85	„
50 „	Talg u. 50 Kilogr. Pferdefett „	85	„
100 „	Knochenfett gehören	100	„
100 „	Baumwollsaatöl gehören	120	„

Es ist entschieden abzurathen, Baumwollsaatöl allein, oder auch nur die Hälfte davon in Verbindung mit Talg, gebl. Palmöl oder anderen Fetten zum Kernsieden für Eschwegerseife zu verwenden. Die fertigen Seifen werden zwar sehr schön marmorirt, aber nach einem Lagern von etwa vier Wochen bekommen sie gelbe Flecke und riechen ranzig. Bei einem Ansatz von 1000 Kilogrm. fester Fette genügt ein Zusatz von

1) ...ant 1881 p. 109, 122, 137, 171, 211 und 244.

100 bis 150 Kilogrm. Baumwollsaatöl vollständig. Zum Sieden der Eschweger Seife hat sich bis jetzt nach den praktischen Erfahrungen die 90- und 95proc. calcinirte Soda am besten bewährt. Auf 100 Kilogrm. dieser Soda werden 50 Kilogrm. gut gebrannter Kalk verwandt. Daraus bereitet man als ersten Abzug eine Lauge von 22 bis 24° B. zur Verseifung des Cocosöls oder Palmkernöls, der zweite Abzug von 13 bis 14° B. dient zum Sieden des Kernes. Alle vorstehend angegebenen Ansätze werden mit Lauge von 13 bis 14° B. verseift, bis der Leim klar geworden ist. Wenn der Seifenleim klar vom Spatel läuft, so salzt man den Leim aus. Ist die Unterlauge nach dem Aussalzen trübe und hat starken Stich, so fehlt der Seife Fett und Salz; hat sie keinen Stich, so fehlt Lauge. Man richte stets den Kern auf kleinen Stich ab, um die Verseifung vollständig zu machen. Die fertige Kernseife bleibt 4 bis 6 Stunden im Kessel stehen, damit sich die Unterlauge gut absetzen kann, dann pumpt man entweder die Lauge aus, oder schöpft den Kern vorsichtig von der Lauge ab. In einen andern Kessel trägt man so viel Lauge von 22 bis 24° B. ein, als erforderlich ist, um 100 Kilogrm. Cocosöl oder Palmkernöl zu verseifen, macht Feuer, giebt, sobald die Lauge heiss geworden ist, die Abschnitte dazu und lässt solche bei geringem Feuer zergehen. Hat man viele Abschnitte aufzulösen, so giesst man einige Eimer Wasser zu, weil sonst durch längeres Feuern eine starke Verdampfung entsteht. Zu den aufgelösten Abschnitten schöpft man nun die Kernseife, giebt das zum Ansatz vorgeschriebene Cocosöl oder Palmkernöl zu und lässt tüchtig sieden.

Hat die Seife ein trübes Aussehen und siedet in kleinen Platten, zeigt dabei starken Stich, so hat sie zu viel Lauge. Diesen Fehler gleicht man durch Zugabe von Cocosöl oder Palmkernöl aus. Ist die Seife dagegen dick, zäh, klumpig, leimig und siedet nicht auf, sondern pufft, so fehlt es ihr an Lauge. In diesem Falle natürlich muss Lauge zugegeben werden. Ist der Seife durch zu starkes Feuer beim Auflösen der Abschnitte Wasser entzogen, so siedet sie schwer, brennt leicht an und stösst blaue Dämpfe auf. Man muss dann nach Bedürfniss Wasser zusetzen, bis die Seife sich hebt und regelmässig siedet. Hat die Seife zu viel Wasser, so siedet sie hoch, ist anscheinend dick und läuft am Spatel mit spinnenden breiten Lappen ab. Diesem Uebelstande hilft man ab, indem man eindampft, bis die gewünschte Kürze erreicht ist. Ob die Seife zu wenig Salz hat, erkennt man daran, dass sie sehr klar, beim Ablaufen am Spatel durchsichtig und zähe ist und eine erkaltete Probe steif und speckig sich anfühlt. Diesen Fehler beseitigt man durch Zugeben entweder von trockenem Salz oder von Salzwasser von 10 bis 12° B. Ist die Seife nicht genügend eingedampft, oder die gewünschte Kürze nicht vorhanden, so giebt man trockenes Salz darüber; hat sie schon länger gesotten und ist der nöthige Wassergehalt verflüchtigt, so ersetzt man dieses durch Salzwasser von 10 bis 12° B. in beiden Fällen so lange, bis die nothwendige Kürzung eingetreten, ohne dass die Seife trübe geworden ist.

Rührt eine dünne, trübe versalzene Seife ohne Glanz und Consistenz von der Verwendung unreiner, mit vielen fremden Salzen vermischter Soda her, so ist daraus nichts mehr zu machen, man thut dann am Besten, sie so zu salzen, dass sie sich absetzt, um sie als prima Kernseife zu verwenden oder sie zu einer geschliffenen Kernseife umzuwandeln. Bei gefüllten Seifen vermeide man das Zugeben von Salz überhaupt und verwende in den angegebenen Fällen nur trockene calcinirte Soda. Soda bindet das in der Seife enthaltene überschüssige Wasser, macht sie consistent und bewirkt die nöthige Kürze. Die Zeichen einer fertigen Eschweger Seife sind das sogenannte Rosenbrechen, Klarheit und Glanz auf der Oberfläche der siedenden Seife, gehörige Consistenz, d. h. die nöthige Kürze (auf dem Spatel darf eine genommene Probe nicht auseinanderlaufen) und der erforderliche Salzgehalt. Letzterer muss unbedingt im richtigen Verhältnisse sein, da nur dann eine gute Krystallisation der stearinsauren Fette, eine gute Marmorbildung, in der Form zu erreichen ist. Sind diese Zeichen vorhanden, dann erst schreite man zum Färben der Seife. Roth, Blau und Grau löse man vorher in Wasser auf und gebe nach Bedürfniss zu. Von fehlerhaften Erscheinungen können beim Sieden der Eschweger Seife besonders die folgenden auftreten. Ist in der Seife zu wenig Lauge oder zu wenig Salz, so wird sie weich und neigt zum Niederschlagen. Ist zu wenig Wasser darin, ist sie also zu stark eingedampft, so giebt es eine fleckige Seife. Ist zu viel Wasser in der Seife enthalten, so wird der Marmor gespritzt, oder der Leim schlägt sich vollständig nieder. Zu viel Salz macht den Grund der Seife gelb, das Produkt fühlt sich kalt und nass an, der Marmor bildet sich nur nothdürftig, das Roth erscheint braun, das Blau wird grau und das Grau beinah schwarz; bei einigen Grad Kälte beschlägt sie sofort. — Eine Reihe specieller Vorschriften zur Herstellung einzelner Seifensorten bringt die bekannte Fachzeitschrift: Der Seifenfabrikant.

Marseiller Seife. Während man früher allgemein annahm, dass die Marmorirung bei der Marseiller Seife das sicherste Kennzeichen für ihre Reinheit sei, fand A. Bobiesse[1]) in einer solchen schön marmorirten Seife

Wasser	31,00
Talk	11,70
Fettsäuren	50,00
Alkali	6,30
Chlornatrium	1,40
Schwefelsaures Natrium	0,40
	100,80

Nach R. Brandes[2]) wird jetzt nur noch ein kleiner Theil der namentlich in der Seiden- und Türkischrothfärberei verwendeten Marseillerseife aus Frankreich bezogen, da man diese in Deutschland besser und billiger herstellt. Das vorzugsweise aus Italien bezogene Olivenöl

1) Corps gras ind. 8 p. 115.
2) Seifenfabrikant 1881 p. 210.

(huile de ressence) lässt man bei warmer Temperatur stehen, trennt das obere flüssige Oel, um es, nachdem es ranzig gemacht ist, als Tournantöl an die Türkischrothfärbereien zu verkaufen, während die untere, stearinreiche Schicht, oft gemischt mit bis zu 20 Proc. Baumwollsaatöl zur Seife verwendet wird. Man arbeitet vortheilhaft mit 90procentiger calc. Soda und 50 Proc. gutem Kalk, macht den ersten Abzug 30° B., den zweiten 15° B. und den dritten 8 bis 10° B. stark. Mit der zuletzt erwähnten schwachen Lauge wird verleimt, mit der 15grädigen abgerichtet und mit der 30grädigen ausgesalzen. Um Raum im Kessel zu gewinnen, lässt man einen Theil der Unterlauge auspumpen und siedet den Kern klar. Alsdann wird der Leimkern und Abschnitt vom vorigen Sud zugesetzt und langsam zerlassen. Hierauf wird die ganze Unterlauge auf den stärksten Aescher gepumpt und hier mit dem Kalk sofort durcheinander gekrückt. Mittlerweile lässt man durch ein Rohr mit Trichter 10 Proc. des Ansatzes Wasser auf den Boden des Kessels gelangen und feuert langsam an. Zwei kräftige Arbeiter rühren und krücken dann so lange, bis der Kern verschliffen und die Abrichtung erfolgt ist. Viel schneller gelangt man zum Ziele, wenn man Dampf zur Verfügung hat, welchen man durch ein Rohr in den Kessel direkt auf den Boden einströmen lässt. Auf diese Weise besorgt er nicht allein das Heizen und Krücken, sondern schafft auch einen Theil des erforderlichen Wassers nach und nach in die Seife. Nachdem der Schliff gut abgerichtet ist, deckt man den Kessel gut zu und schlägt die klare Seife nach 24 bis 36 Stunden in recht flache Formen. Den entstandenen Leim salzt man ebenfalls mit 30grädiger Lauge aus und formt den Kern zum Zusatz für den nächsten Sud. Die Unterlauge wird ebenfalls auf den Aescher gepumpt und mit dem Kalk aufgekrückt. Eine grosse Hauptsache bei der Marseiller Seife ist, dass dieselbe neutral ist und eine vollkommene Verseifung hat.

Kaliseife. Wie E. Bingel[1]) ausführt, besteht die reine ungefüllte Schmierseife wesentlich aus ölsaurem Kali, kohlensaurem Kali und den Salzen in Lösung, welche die zu ihrer Darstellung verwendete Potasche enthielt. Reines ölsaures Kali, wie man es durch Aussalzen einer Schmierseife mit Chlorkalium darstellen kann, ist eine feste, zähe, wenig durchscheinende Masse; erst durch Zusatz einer Lösung von kohlensaurem und kaustischem Alkali erhält man die Schmierseife, wie sie im Handel verlangt wird, durchscheinend und geschmeidig und nicht gallert- oder gummiartig. Zum Abrichten und zur sogenannten Füllung der Seife kann man statt der Potasche auch Chlorkalium, schwefelsaures Kali, borsaures Kali, kieselsaures Kali u. a. anwenden, minder gut die Natronsalze. Die genannten Salze haben alle die Eigenschaft, Wasser mit der Schmierseife zu verbinden, und die Erfahrung hat gelehrt, dass auf 100 Th. Wasser ungefähr 12 bis 15 Th. Salze gehören, um jenes der Seife so einzuverleiben, dass es sich nach dem Erkalten derselben nicht

1) Seifenfabrikant 1881 p. 82.

wieder abscheidet, die Seife nicht lang wird. Kaustisches Kali besitzt die Eigenschaft, Wasser an die Seife zu binden, nur in geringem Maasse und wird deshalb eine Seife, welche zu viel kaustisches Kali enthält, d. h. zu hoch im Kalk ist[1]), leicht trübe und lang. Jeder Sieder weiss, dass er durch Zugabe von Potaschelösung dem Uebel abhelfen kann, und nennt dies die Seife im Kalk herunterbringen; in Wirklichkeit aber hat er nur das Verhältniss des kaustischen Kalis zum kohlensauren Kali richtig gestellt. Schwieriger lässt sich die Erscheinung erklären, dass Schmierseifen, welche sich beim Sieden als gut im Kalk erweisen, noch ehe sie Lauge genug haben, an der Zunge probirt, starken Stich zeigen, der nach Zugabe von Potaschelösung wieder verschwindet. Dies dürfte vielleicht daher rühren, dass in einer Seife, welche hoch im Kalk ist, die Oelsäure nach Aufnahme der Lauge bis zur neutralen Verbindung durch die zähe Beschaffenheit der Seife verhindert ist, mit der Lauge in innigere Berührung zu kommen und weitere Mengen davon zu binden. Durch die Zugabe der Potaschelösung wird die Seife lockerer und die Verbindung ermöglicht. Man soll die Laugen am besten gut im Kalk halten und erst eine innig gebundene Seife fertig sieden, ehe man füllt.

M. Starke[2]) bespricht die Herstellung der grünen Schmierseife. — Eine der beliebtesten und schönsten Schmierseifen ist nach Angabe von F. Eichbaum[3]) die sogenannte Naturkornseife, zugleich eine der reellsten, da sie keine hohe Füllung zulässt. Erforderlich ist eine Potasche mit höchstens 5 Proc. Soda und gut geschlagenes Leinöl. Deutsches Leinöl ist dem englischen vorzuziehen, da es eine schönere, gelbe Farbe hat und das englische Leinöl vielfach nicht geschlagen, sondern mittels Schwefelkohlenstoff extrahirt wird und dann, um Nachtheile beim Sieden zu verhüten, vor dem Gebrauch erst mit frischem Wasser tüchtig ausgewaschen oder auch mit Chlorzinklösung behandelt werden muss. Auch verseiftes Oleïn und doppelt raffinirtes Baumwollsaatöl finden vielfach vortheilhafte Verwendung zur Fabrikation der Naturkornseife; durch Zugabe von verseiftem Oleïn wird namentlich ein schönes, langes Korn erzielt.

Zur Laugenbereitung löst man in der erwärmten schwachen Aescherlauge, welche gewöhnlich noch etwa 6 bis 8° B. zeigt, die Potasche und löscht dann in derselben die erforderliche Menge Kalk. Wenn man guten Kalk hat, auch einigermaassen gutes Wasser, so genügen 42 bis 46 Kilogrm. Kalk auf 100 Kilogrm. Potasche. Bei einem Fettansatz von etwa 1000 Kilogrm. genügt die Auflösung von 400 Kilogrm. Pot-

1) Mit „hoch im Kalk" bezieh. „niedrig im Kalk" bezeichnet der Seifensieder die Beschaffenheit seiner Laugen, wie sie durch die Anwendung von mehr oder weniger Kalk bedingt wird; er überträgt diese allgemein gebräuchlichen Ausdrücke auch auf seine Seifen, sei es beim Sieden oder auf das fertige Fabrikat, um die verschiedene Beschaffenheit der Seife zu bezeichnen, wie sie das Resultat der angewendeten, im Kalkverhältniss verschiedenen Lauge ist.

2) Seifenfabrikant 1881 p. 83; Dingl. Journ. 244.

3) Seifenfabrikant 1881 p. 85.

asche. Der erste Abzug der erhaltenen Lauge wird auf 27 bis 28° B. gestellt, um als Siede- und Füllungslauge Verwendung zu finden, der zweite Abzug, die Verbandslauge, auf 17 bis 18° B. Soll Aetzkali gebraucht werden, so löst man dasselbe in Wasser auf und setzt der erhaltenen Lauge, welche in Folge zu grosser Kausticität nicht direkt zum Sieden von Schmierseife benutzt werden kann, auf 100 Th. Aetzkali etwa 33 Th. Potasche zu und stellt sie auf die gewünschten Grade. Nach Fertigstellung der Lauge setzt man das Fett zum Sieden an. Bei ungefüllten Seifen nimmt man gewöhnlich auf 100 Kilogrm. Leinöl 33 bis 40 Kilogrm. guten Talg, bei gefüllten Seifen, wo die Menge durch die Füllung bedeutend vermehrt wird und zu wenig Korn zeigen würde, 40 bis 50 Kilogrm. Talg. Zur Erzielung einer schönen gelben Farbe werden oft noch 5 Proc. rohes Palmöl mit zum Sieden verwendet. Im Sommer wird die Fettmischung zu dieser Seife gewöhnlich in der Art verändert, dass man, um der Seife eine grössere Consistenz zu verleihen, halbfeste Fette, als Kammfett, Schweinefett u. dgl. oder auch Baumwollsaatöl zum Sieden mit verwendet. Um ein leichtes und schnelles Sieden zu haben, verwendet man gewöhnlich eine Durchschnittslauge von 23 bis 24° B. Angenommen, man hat 1000 Kilogrm. Fettansatz und es sind 8 Töpfe Lauge von 24° B. zum Verseifen von 100 Kilogrm. Fett erforderlich, so giebt man 34 Töpfe Lauge von 18° B. zu dem Fettansatze in den Kessel und befördert durch Krücken bei langsamem Feuer den Verband zwischen Lauge und Fett. Dann werden 42 Töpfe Lauge von 28° B. unter lebhaftem Sieden nach und nach hinzugegeben, wonach die Seife in den Leim gekommen sein wird. Man giebt, nachdem die Seife tüchtig gesotten, nun allmählich die noch ungefähr nöthigen Töpfe von 28° B. hinzu, nimmt zwischendurch ab und zu eine Probe auf Glas und richtet schliesslich die Seife auf „schwache Blume" (die Laugenadern, welche sich beim Ueberschuss von etwas Alkali auf der Probe zeigen) bezieh. auf Laugenring ab. Die Seife wird im Sommer immer mehr eingedampft wie im Winter; auch Seifen, welche gefüllt werden sollen, dampft man etwas stärker ein. Um ein schnelleres Kornen der Seife zu bewirken, wendet man öfter bei der Abrichtung etwas Sodalauge von 24° B. mit an. Während des Siedens der Seife muss beobachtet werden, ob man im richtigen Kalkverhältniss ist. Eine Seife, welche zu hoch im Kalke steht, wird, wenn auch gut eingesotten, nach längerem Stehen zäh und gummiartig, bleibt trübe und kornt schlecht, ist also für den Verkauf unbrauchbar. Sie wird dann schwerfällig, mehr unten im Kessel sieden und sich nur bei sehr starkem Feuer heben. Die Seife wird ferner in breiten, zähen Streifen vom Spatel ablaufen und eine auf Glas gesetzte Probe „ledern" sein. Durch Zugabe von starker Potaschelösung wird dieser Fehler leicht verbessert. Steht sie zu niedrig im Kalk, so siedet die Seife hoch, hat ein dünnflüssiges, wässeriges Aussehen und muss durch Zugabe von Kalkwasser oder schwacher Lauge diesem Fehler abgeholfen werden. Die Seife darf ferner nicht zu sta abgerichtet werden, weil sie sonst beim späteren Stehenlassen La

fahren lassen könnte, schwer klar werden und auch kleineres Korn ansetzen würde. Zu schwach darf die Seife auch nicht abgerichtet werden, weil sie dann trübe und weich werden würde. Ist die Seife fertig gesotten, so wird sie zum Abkühlen der Ruhe überlassen. 100 Th. Fett geben 232 bis 235 Th. Seife, nicht aber, wie vielfach behauptet wird, 250 Th. Ausbeute. Nachdem die Seife in die Fässer geschöpft ist, wird sie in die dazu bestimmten Kellerräume gebracht. In letzteren muss, um das Kornen der Seife zu ermöglichen, eine Temperatur von 13° bis 18° unterhalten werden. Unter 13° würden die Krystalle in der Seife zu schnell erstarren, über 18° diese in derselben gelöst bleiben, das Korn, eine krystallinische Ausscheidung des stearin- und palmitinsauren Kali und Natron, bildet sich in etwa 8 bis 14 Tagen. Die Seife wird dann auch schnell klar und kann zum Verkauf gestellt werden. Ein öfteres Umkellern ist dieser Seife vortheilhaft.

Unter dem Namen transparente Glycerinschmierseife kommt nach W. Seidemann[1]) seit einigen Jahren in den Rheinlanden und in Westfalen eine Schmierseife in den Handel, welche sich von der sonst üblichen braunen glatten Schmierseife durch ihre ganz helle Farbe unterscheidet, während sie sonst keine besonderen Bestandtheile enthält, welche den ihr von ihrem ersten Darsteller, Van Baerle in Worms, gegebenen Namen „Glycerinschmierseife" rechtfertigen könnten. Nach Seidemann ist die Fabrikation der durchscheinenden Glycerinschmierseife dieselbe wie die der anderen glatten Schmierseifen; nur müssen die dazu verwendeten Oele zuvor gebleicht werden, da sonst die gewünschte helle Farbe nicht zu erzielen ist.

Das Erfrieren von Schmierseifen. Zur Herstellung einer durchscheinenden, im Winter möglichst haltbaren Seife, welche also nicht leicht trübe wird oder erfriert, ist nur Leinöl zu verwenden[2]). Seife, zu welcher Baumwollsaatöl verwendet wurde, trübt sich beim Eintritt des Frostes, nicht minder Seife aus Oleïn, Rüböl, Thran u. s. w. Es sind deshalb die letztgenannten Oele schon Ende September beim Sieden von Schmierseife fortzulassen, oder nur in kleinen Mengen anzuwenden. Während eine nur aus Leinöl gesottene Schmierseife bei normalem Kalkverhältniss im Sommer weich bleibt, selbst wenn man mehr Sodalauge anwendet, ist es für den Winter angebracht, einige Procent weniger Kalk zu nehmen, indem glatte Seifen, welche hoch im Kalk stehen, leichter trübe werden, als wenn das Gegentheil der Fall ist. Es ist nun allerdings Thatsache, dass eine Schmierseife, welche niedrig im Kalk steht, weniger hoch zu füllen ist, als eine solche, bei welcher der umgekehrte Fall vorliegt, weil die meisten Füllungsmittel, wie Füllungslauge, Chlorkaliumlösung, präparirtes Wasserglas u. dgl., ähnlich wie kohlensaure Lauge wirken; aber es steht auch ebenso fest, dass Seifen, welche hoch im Kalk stehen, trotz richtiger Abrichtung in der Kälte sich trüben.

1) Dingl. Journ. 244 p. 60; Seifenfabrikant 1881 p. 153.
2) Seifenfabrikant 1881 p. 339.

Bei Anwendung von Sodalauge würde, falls man das im Sommer angewendete Verhältniss auch für den Spätherbst inne halten wollte, die unausbleibliche Folge eine trübe, bröcklich werdende Seife sein. Im Winter verlangt die Schmierseife eine stärkere Abrichtung als im Sommer, da schwach abgerichtete Seifen bei Frost sehr leicht trübe werden; sie werden aber dann in wärmeren Lokalen gewöhnlich wieder klar, wobei sie freilich zuweilen auch weich oder dünn werden. Allzu starke Abrichtung verdirbt das Aussehen und macht die Seife kurz und glitschig. Eine nicht genügend eingedampfte Schmierseife trübt sich ebenfalls in der Kälte und zwar in Folge ihres grossen Wassergehaltes. Es ist deshalb nothwendig, die Seife vollständig schaumfrei abzudampfen; es empfiehlt sich dies allerdings schon ohnehin, da stark Wasser haltige Seifen stets matt sind. Ein Mittel, welches Schmierseifen vor dem Erfrieren bei grosser Kälte unbedingt schützt, besonders auf längeren Transporten, ist bis jetzt nicht gefunden und dürfte auch wohl nicht gefunden werden. Sorgfältige Abrichtung und ein nicht zu kalter Aufbewahrungsort bleiben bis jetzt die sichersten Mittel gegen den erwähnten Uebelstand. Selbst die Anwendung von Spiritus, welche so oft empfohlen wird, schützt nicht unbedingt.

Neutrale Kaliseife würde nach W. J. Menzies[1]) zum Waschen von Wolle u. dgl. der Natronseife weit vorzuziehen sein. Eine neutrale Kaliseife ist milder, reinigt mehr, schäumt besser und ist für die Haut wohlthuender als eine Natronseife. Als Haushaltungsseife ist eine neutrale Kaliseife einer Sodaseife unbedingt vorzuziehen, wenn es sich um Waschen von Flanell und anderen wollenen Stoffen handelt; sie reinigt besser, ertheilt den Zeugen eine zartere Beschaffenheit und lässt sie weniger stark einlaufen als eine Natronseife. Für industrielle Zwecke, namentlich zum Walken und Schlichten, wird eine neutrale Kaliseife bei allen Zeugen, besonders aber bei wollenen, eine feinere Appretur geben als eine Sodaseife, und wird eine damit gewaschene Wolle sich um mehrere Nummern feiner spinnen lassen, als eine mit Natronseife gewaschene. Die bis jetzt hergestellten Kaliseifen sind zu den bezeichneten Zwecken unbrauchbar, da sie nicht neutral, sondern stark alkalisch sind, und zwar einfach deshalb, weil man bisher andere nicht herzustellen vermochte. Eine neutrale Kaliseife kann durch Sieden mit Laugen, welche man durch Auflösen von reiner kaustischer Potasche gewonnen hat, in hergebrachter Weise, oder durch Verseifung auf kaltem Wege erhalten werden. Letztere Methode ist sehr einfach, und man kann damit in folgender Weise eine Seife erzielen, welche viel härter und freier von Wasser ist, als solches durch Sieden möglich ist. Man nehme 50 Kilogrm. kaustische Potasche oder Aetzkali und löse sie in 50 Kilogrm. Wasser. Hat sich die Lauge auf ungefähr 26° abgekühlt, so setze man sie unter fortwährendem Rühren zu 210 Kilogrm. auf etwa 37° erwärmten besten raffinirten Talg, gebe die gleichmässige Mischung in die Form und decke letztere gut zu, da-

1) Seifenfabrikant 1881 p. 169.

fahren lassen könnte, schwer klar werden und [illegible]process erzeugt,
setzen würde. Zu schwach darf die Seife auch [illegible] oder 4 Tage in der
weil sie dann trübe und weich werden würde. [illegible] länger in einen
sotten, so wird sie zum Abkühlen der Ruhe [illegible] Wege dargestellte
geben 232 bis 235 Th. Seife, nicht aber, [illegible] Das Gewicht
250 Th. Ausbeute. Nachdem die Seife in [illegible] 310 Kilogrm.
sie in die dazu bestimmten Kellerräume [illegible] A. Rosier in Marseille
um das Kornen der Seife zu ermöglichen [illegible]öle dadurch verseifbar
18° unterhalten werden. Unter 13° [illegible] Fettsäure, dann mit 30
zu schnell erstarren, über 18° diese in [illegible] Gemenge in gewöhnlicher
eine krystallinische Ausscheidung [illegible] Weise auch das Mineralöl,
und Natron, bildet sich in etwa 8 [illegible] Beweises.)
auch schnell klar und kann zum [illegible] in Berlin (D. R. P. Nr. 13,531)
Umkellern ist dieser Seife vort[illegible] Cocosfett mit Ammoniakwasser

Unter dem Namen tran[illegible] herstellen. (Uebrigens ist die
kommt nach W. Seidemann [illegible] hergestellten Ammoniumseife
und in Westfalen eine Schm[illegible] schon recht alt.)
sonst üblichen braunen gl[illegible] und Poliren der Seife con-
unterscheidet, während sie [illegible] W. Röber in Dresden (*D. R. P.
welche den ihr von ihrem [illegible] Seifenprägformen den die
gegebenen Namen „Glyc[illegible] fertig in die Gussform für den
Seidemann ist die F[illegible] diesen dann um den Bronzerahmen
seife dieselbe wie die [illegible] Theile wird dadurch erhöht,
dazu verwendeten Oel[illegible] ist, welche das Eisen ausfüllt.
helle Farbe nicht zu [illegible] nicht praktisch. — Gebr. Beyer[3])

Das Erfrier[illegible] construirt zur Herstellung von
durchscheinenden [illegible] Parfümirung. — A. Krull[4])
leicht trübe wird [illegible] schinen.
zu welcher Baum[illegible] Glycerins aus den Unterlaugen
des Frostes, nicht [illegible] empfiehlt H. Flemming in Kalk (D. R. P.
deshalb die [illegible] Dialyse zu unterwerfen. Er[5]) macht
Schmierseife [illegible] 4 Fabriken der Stadt Neuwied jähr-
Während [illegible] abfliessen, welche etwa 75 Tonnen
verhältnis[illegible] Mark enthalten. Der Glyceringehalt
anwend[illegible] vorliegenden Analysen zwischen 0,92 und
Kalk [illegible] durch Destillation gewinnen zu können,
leichter [illegible] entfernen, und dieses geschieht am besten
allerdin[illegible] Die Laugen werden zunächst mittels
steht [illegible] Pfannen abgedampft, bis die Lauge minde-
kehr[illegible] enthält. Von den 4 Laugen, deren Analysen
Chlo[illegible]
satu[illegible]
ho[illegible]

[illegible] 233 p. *462; 240 p. 158; 243 p. *328.
[illegible] *42.
[illegible] industrielle 26 p. 481.
[illegible] 156, *225 und *241.
[illegible] 3 und 362.

[illegible]	1,291	1,266	1,35	1,34
[illegible]	[illegible]3,8	21,7	23,7	20,7
[illegible]		29,0	41,9	48,3

[illegible] welche mit kaustischer Soda arbeitet [illegible] concentrirte Unterlauge (24 bis 25⁰ B.) [illegible] nach des Fabrikanten Angabe lediglich [illegible] liefert den Beweis, dass dieser Rohstoff [illegible] nalt werthvoll ist. Die dritte und vierte [illegible] welche nur aus Talg gesotten sind; der hohe [illegible] Eindampfen auf fast 36⁰ B. Wenn eine Lauge [illegible] t sie sich weit stärker eindampfen als eine mit [illegible] erstere in heissem Wasser löslicher ist als das [illegible] auch beim Abkühlen der eingedampften Lauge durch [illegible] nur Soda und wenig Kochsalz ausgeschieden werden. [illegible] Eindampfen erzielte grössere Concentration wird gleich- [illegible] Glycerin sehr reiches Produkt gewonnen. Die concentrirte [illegible] mit Schwefelsäure neutralisirt. Man kann zwar auch [illegible] Soda haltige Lauge osmosiren, denn das kohlensaure Natrium [illegible] sehr rasch; aber bei der jetzigen Einrichtung der Osmose- [illegible] erscheint dieses Verfahren nicht empfehlenswerth, da in dem [illegible] wasser durch das aufgenommene kohlensaure Natrium Nieder- [illegible] von kohlensaurem Kalk entstehen, welche sich in den Kammern [illegible] Apparates ablagern, so dass die Thätigkeit desselben beeinträchtigt wird. Die geringen Mengen von schwefelsaurem Natrium, welche die Lauge in Lösung behält, lassen sich durch Eindampfen fast vollständig ausscheiden und der dann noch verbleibende Rest bildet bei der Destillation kein Hinderniss, weil die schwefelsauren Salze ihrer geringen Flüchtigkeit wegen durch überhitzten Wasserdampf nicht mit fortgerissen werden. Die Menge der zur Neutralisation erforderlichen Säure und des dabei entstehenden Niederschlages von Sulfat richtet sich selbstverständlich nach dem Gehalt der Lauge an kohlensaurem Natrium. In einer grossen Anzahl eingedampfter Laugen schwankte der Sodagehalt zwischen 12,9 und 1,9 Proc.; in Laugen, welche nicht mit Salz, sondern mit Soda ausgesalzen waren, stieg er aber bis auf 31 Proc. Die Schwefelsäure wählt man so concentrirt als möglich, um die Lauge nicht unnöthig zu verdünnen. Wo der Preis der Säure sich durch die Zufuhr hoch stellt, empfiehlt es sich, 66grädige zu verwenden; da, wo dies nicht der Fall ist, erscheint 60grädige vortheilhafter. Da es wegen der starken Kohlensäureentwicklung schwierig ist, eine ganz neutrale Lauge zu erzielen, so thut man besser, Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zuzusetzen und diesen nach beendigter Ausfällung und Krystallisation mit etwas gelöschtem oder gebranntem Kalk abzustumpfen, bevor man wieder eindampft. Die Lauge muss nun abermals eingedampft werden, und zwar sollte dies, wenn irgend möglich, stets mit Dampf geschehen. Die Gestehungskosten der concentrirten Lauge mit 4,50 M. für 100 Kilogrm angenommen, stellen sich die der zugerichteten Lauge folgendermaa[illegible]

mit die Wärme, welche der jetzt beginnende Verseifungsprocess erzeugt, gut zusammengehalten wird. Nachdem die Seife 3 oder 4 Tage in der Form gestanden hat, bringe man sie eine Woche oder länger in einen Trockenraum, da durch etwas Stehen alle auf kaltem Wege dargestellte Seifen sich vervollkommnen und dann besser schäumen. Das Gewicht der auf diese Weise gewonnenen Seife beträgt 310 Kilogrm.

Mineralölseife. J. Barbieux und A. Rosier in Marseille (Oesterr. P. vom 26. Juli 1880) wollen Mineralöle dadurch verseifbar machen, dass sie dieselben mit 10 bis 30 Proc. Fettsäure, dann mit 30 bis 50 Proc. Fett mischen und nun dieses Gemenge in gewöhnlicher Weise verseifen. (Die Angabe, dass auf diese Weise auch das Mineralöl, Erdöl u. dgl. verseift werde, bedarf noch des Beweises.)

Ammoniumseife. A. Seibels in Berlin (D. R. P. Nr. 13,531) will durch Behandeln von Fettsäure aus Cocosfett mit Ammoniakwasser oder Ammoniumcarbonat Ammoniumseife herstellen. (Uebrigens ist die Anwendung der aus Oel und Ammoniak hergestellten Ammoniumseife der Apotheken zu Einreibungen denn doch schon recht alt.)

Maschinen zum Hobeln und Poliren der Seife construirte E. Rost in Dresden [1]. — O. W. Röber in Dresden (*D. R. P. Nr. 15,370) will zur Herstellung von Seifenprägformen den die eigentliche Form bildenden Bronzerahmen fertig in die Gussform für den umgebenden Eisenkörper stellen und diesen dann um den Bronzerahmen herumgiessen. Die Befestigung beider Theile wird dadurch erhöht, dass in der Bronze eine Nuth angebracht ist, welche das Eisen ausfüllt. — C. Vogeler [2]) hält dieselben für nicht praktisch. — Gebr. Beyer [3]) haben eine Reihe von Maschinen construirt zur Herstellung von Toiletteseifen mittels kalter Parfümirung, — A. Krull [4]) Seifenriegelschneidmaschinen.

Zur Gewinnung des Glycerins aus den Unterlaugen der Seifenfabrikation empfiehlt H. Flemming in Kalk (D. R. P. Nr. 13,953) die Unterlauge der Dialyse zu unterwerfen. Er [5]) macht darauf aufmerksam, dass allein aus 4 Fabriken der Stadt Neuwied jährlich etwa 1500 Tonnen Unterlauge abfliessen, welche etwa 75 Tonnen Glycerin im Werthe von 150,000 Mark enthalten. Der Glyceringehalt der Unterlauge schwankt nach vorliegenden Analysen zwischen 0,92 und 7,8 Proc. Um dieses Glycerin durch Destillation gewinnen zu können, ist es nöthig, das Kochsalz zu entfernen, und dieses geschieht am besten durch Osmosirung der Laugen. Die Laugen werden zunächst mittels Dampfheizung in passenden Pfannen abgedampft, bis die Lauge mindestens 20 Proc. Glycerin enthält. Von den 4 Laugen, deren Analysen hier folgen:

---

1) Vergl. Dingl. Journ. 239 p. *462; 240 p. 158; 243 p. *328.
2) Seifenfabrikant 1881 p. 342.
3) Armengaud Publication industrielle 26 p. 481.
4) Seifenfabrikant 1881 p. 81, *156, *225 und *241.
5) Seifenfabrikant 1881 p. 110, 293 und 362.

Spec. Gewicht . .	1,291	1,266	1,35	1,34
Asche	23,8	21,7	23,7	20,7
Glycerin	21,2	29,0	41,9	48,3

stammte die erste aus einer Fabrik, welche mit kaustischer Soda arbeitet und von vorn herein eine sehr concentrirte Unterlauge (24 bis 25° B.) gewinnt. Die zweite Lauge ist nach des Fabrikanten Angabe lediglich aus Palmkernöl gewonnen und liefert den Beweis, dass dieser Rohstoff auch in Bezug auf Glyceringehalt werthvoll ist. Die dritte und vierte Lauge stammen von Seifen, welche nur aus Talg gesotten sind; der hohe Sodagehalt gestattete ein Eindampfen auf fast 36° B. Wenn eine Lauge viel Soda enthält, so lässt sie sich weit stärker eindampfen als eine mit viel Kochsalz, weil die erstere in heissem Wasser löslicher ist als das letztere, weshalb auch beim Abkühlen der eingedampften Lauge durch Krystallisation fast nur Soda und wenig Kochsalz ausgeschieden werden. Durch die beim Eindampfen erzielte grössere Concentration wird gleichzeitig ein an Glycerin sehr reiches Produkt gewonnen. Die concentrirte Lauge wird nun mit Schwefelsäure neutralisirt. Man kann zwar auch eine stark Soda haltige Lauge osmosiren, denn das kohlensaure Natrium diffundirt sehr rasch; aber bei der jetzigen Einrichtung der Osmoseapparate erscheint dieses Verfahren nicht empfehlenswerth, da in dem Osmosewasser durch das aufgenommene kohlensaure Natrium Niederschläge von kohlensaurem Kalk entstehen, welche sich in den Kammern des Apparates ablagern, so dass die Thätigkeit desselben beeinträchtigt wird. Die geringen Mengen von schwefelsaurem Natrium, welche die Lauge in Lösung behält, lassen sich durch Eindampfen fast vollständig ausscheiden und der dann noch verbleibende Rest bildet bei der Destillation kein Hinderniss, weil die schwefelsauren Salze ihrer geringen Flüchtigkeit wegen durch überhitzten Wasserdampf nicht mit fortgerissen werden. Die Menge der zur Neutralisation erforderlichen Säure und des dabei entstehenden Niederschlages von Sulfat richtet sich selbstverständlich nach dem Gehalt der Lauge an kohlensaurem Natrium. In einer grossen Anzahl eingedampfter Laugen schwankte der Sodagehalt zwischen 12,9 und 1,9 Proc.; in Laugen, welche nicht mit Salz, sondern mit Soda ausgesalzen waren, stieg er aber bis auf 31 Proc. Die Schwefelsäure wählt man so concentrirt als möglich, um die Lauge nicht unnöthig zu verdünnen. Wo der Preis der Säure sich durch die Zufuhr hoch stellt, empfiehlt es sich, 66grädige zu verwenden; da, wo dies nicht der Fall ist, erscheint 60grädige vortheilhafter. Da es wegen der starken Kohlensäureentwicklung schwierig ist, eine ganz neutrale Lauge zu erzielen, so thut man besser, Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zuzusetzen und diesen nach beendigter Ausfällung und Krystallisation mit etwas gelöschtem oder gebranntem Kalk abzustumpfen, bevor man wieder eindampft. Die Lauge muss nun abermals eingedampft werden, und zwar sollte dies, wenn irgend möglich, stets mit Dampf geschehen. Die Gestehungskosten der concentrirten Lauge mit 4,50 M. für 100 Kilogr. angenommen, stellen sich die der zugerichteten Lauge folgendermaassen:

200 Kilogrm. concentrirte Lauge zu 4,50 Mark . . . . =	9,00 Mark
24 „ 60°-Schwefelsäure zu 7 Mark . . . . =	1,70 „
Kalk . . . . =	0,10 „
Eindampfen von 100 Kilogrm. Lauge nebst Arbeitslohn und Unkosten . . . . =	0,50 „
Zusammen	11,30 Mark

Der Bedarf an Schwefelsäure ist weit höher eingesetzt, als er meist sein wird; bei Lauge gewöhnlicher Qualität sind nur 6 bis 8 Kilogrm. auf 200 Kilogrm. erforderlich. Beim Ausfällen des schwefelsauren Natrons und dem nachfolgenden Eindampfen wird mechanisch etwas Glycerin mit fortgerissen und man erhält deshalb nicht die theoretische Ausbeute aus einer concentrirten Lauge von bekanntem Glyceringehalt. Indess haben zahlreiche Analysen, von denen einige hier folgen, den Beweis geliefert, dass der Glyceringehalt einer richtig zubereiteten Lauge nie unter 40 Proc. bleibt:

	I	II	III	IV	V	VI
Glycerin	40,2	47,9	48,8	56,2	58,9	66,7
Asche	14,5	16,5	15,8	13,4	12,9	12,8
Spec. Gewicht .	1,29	1,28	1,274	1,263	1,265	1,297

Wenn man also den Gestehungspreis von 100 Kilogrm. zugerichteter Lauge rund zu 12 Mark bei einem Minimalgehalt von 40 Proc. Glycerin annimmt, so kostet in diesem Zustande 1 Kilogrm. Glycerin 30 Pf. Wenn die neutralisirte Lauge wieder auf eine Concentration von 1,28 bis 1,29 eingedampft ist, so liefert sie beim Erkalten noch einen Krystallanschuss von schwefelsaurem Natron und Kochsalz und ist sodann zur Osmosirung fertig. Es gelingt, durch die Osmose den Aschengehalt der Unterlauge so weit herunter zu drücken, dass dieselbe, wenn sie den Osmoseapparat verlassen hat und wieder möglichst stark eingedampft worden ist, für sich allein oder mit Rohglycerin aus Stearinsäurefabriken destillirt werden kann. Der Verlust bei der Destillation ist ein geringer und das erzielte Produkt von einer Reinheit, welche den Anforderungen der Dynamitfabriken genügt. Es enthält, wenn auf 1,26 spec. Gew. eingedampft, also wasserfrei, nie wägbare Mengen von Kochsalz und giebt bei der Nitrirung eine durchaus befriedigende Ausbeute an Nitroglycerin. Ein grosser Vorzug, welchen bei der Osmose die zugerichteten Unterlaugen vor der Melasse haben, ist der, dass sie das Pergamentpapier nicht angreifen. Während bei der Melassenosmose das Pergamentpapier im günstigsten Falle 12 Tage lang zu gebrauchen ist, war bei der Laugenosmose dasselbe nach 6monatlichem Betrieb noch durchaus wohl erhalten. Der Hauptgrund dafür liegt darin, dass in der Unterlauge Kalksalze gänzlich fehlen, weshalb auch das daraus durch Destillation gewonnene Glycerin stets frei von Kalk ist, eine Eigenschaft, welche man bei dem Glycerin aus Stearinsäurefabriken oft nur durch 2malige Destillation zu erzielen vermag. Die Kosten der Osmose nimmt man in den Zuckerfabriken zu 1,60 Mark für das Osmosiren von 100 Kilogrm. Melasse an; hiervon beträgt der Verbrauch an Pergamentpapier $^1/_6$. In Rücksicht

auf den eben erwähnten geringen Papierverschleiss erscheint es jedenfalls nicht zu niedrig gegriffen, wenn man die Kosten der Osmosirung von 100 Kilogrm. Lauge gleichfalls mit 1,60 Mark veranschlagt. Es kommt hierzu, dass zur Laugenosmose weniger Wasser erforderlich ist, als zur Melassenosmose. Man hat etwa 300 Kilogrm. Wasser zu verdampfen, um 100 Kilogrm. osmosirte Unterlauge zu erhalten. Die Lauge zeigt nach der Osmose und dem Eindampfen einen Glyceringehalt von 60 bis 70 Proc., hat aber am Gewicht etwa 50 Proc. verloren. Wenn 100 Kilogrm. zugerichtete Lauge 12 Mark kosten, so ergiebt sich folgende Berechnung:

200 Kilogrm. zugerichtete Lauge	24,00 Mark
Osmosiren derselben	3,20 „
Eindampfen von 300 Kilogrm. Wasser einschl. aller Kosten	1,50 „
	28,70 Mark

oder rund 30 Mark. Es kosten also 100 Kilogrm. osmosirte Lauge mit einem Minimalglyceringehalt von 60 Proc. 30 Mark oder 1 Kilogrm. Glycerin 50 Pf. In das Osmosewasser geht ziemlich viel Glycerin über, so dass es bei heutigen Preisen sehr gut lohnt, dasselbe einzudampfen; bei einem Versuche gaben etwa 1400 Kilogrm. Osmosewasser 23 Kilogrm. Lauge, welche 16 Kilogrm. reines Glycerin enthielten. Das Eindampfen der 1400 Kilogrm. kostet 7 Mark, und daraus stellt sich 1 Kilogrm. Glycerin auf etwa 44 Pf. In Folge dieser Ausnutzung des Osmosewassers entsteht durch den ganzen Process kein irgend nennenswerther Glycerinverlust. Das so erhaltene Produkt steht zwar hinsichtlich seiner industriellen Verwendbarkeit wegen seines Salzgehaltes dem Rohglycerin der Stearinsäurefabriken nach, kostet aber auch gegenwärtig noch nicht den vierten Theil wie jenes, da ein geringes holländisches Destillationsrohglycerin von 25° B., dessen Analyse einen Glyceringehalt von 63 Proc. ergab, heute 140 Mark für 100 Kilogrm. kostet; es stellt sich also darin 1 Kilogrm. Glycerin auf 2,22 Mark, während es aus Unterlauge in ziemlich gleicher Reinheit zu 50 Pf. dargestellt werden kann. Der Vorschlag, nur Fettsäuren bei der Seifenfabrikation zu verarbeiten und zu diesem Zwecke vorher die Neutralfette in Autoclaven zu zersetzen [1], verspricht nach Flemming wenig Erfolg.

Depoully und Droux [2]) wollen zu gleichem Zweck das Glycerin mit Fettsäuren verbinden, die Salze der Unterlaugen auswaschen und nun aus den künstlich gebildeten Fetten das Glycerin wieder abscheiden (vgl. Jahresb. 1880 S. 441; die praktischen Erfolge dieses Vorschlages sind abzuwarten).

Zur Nachweisung des Glycerins, namentlich in Gegenwart von Zucker wird nach E. Donath und J. Mayerhofer [3]) die zu prüfende Flüssigkeit nach Zusatz einer von dem Gehalt an Zucker ab-

1) Seifenfabrikant 1881 p. 202.
2) Monit. prod. chimiq. 1881 p. 562.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. 379.

hängenden, grösseren oder geringeren Menge von gebranntem, zu Pulver zerfallenem Kalk und eben so viel feinem Seesand auf dem Wasserbade bis zur teigigen Consistenz abgedampft. Nach dem Erkalten bildet der Rückstand eine harte, mitunter schwierig von der Schale zu trennende Masse, welche man pulverisirt und in einem verschlossenen Kölbchen mit 80 bis 100 Kubikcentim. einer Mischung gleicher Volumina absoluten Alkohols und Aethers auszieht. Nach dem Verdunsten der filtrirten Lösung erhält man das Glycerin, welches zwar stets etwas gelblich gefärbt, aber zuckerfrei ist. Mit diesem stellt man nun die Reichl'sche Glycereïnreaction (Jahresb. 1879 S. 1038), welche schon bei Anwendung von zwei Tropfen des Rückstandes deutlich zu erkennen ist, an. Man erhitze sehr vorsichtig bis gerade die Bildung einer festen Masse in der Schmelze eintritt, spüle nach dem Erkalten die Eprouvette vorsichtig mit etwas kaltem Wasser aus, um die in Wasser löslichen färbenden Produkte der Zersetzung der verunreinigenden Substanzen grösstentheils zu entfernen, und setze nun dem Rückstand einige Tropfen Ammoniak zu, wobei sofort die schön rothe Färbung entweder ganz rein oder wenig nüancirt durch die braungelbe Lösung genannter Zersetzungsprodukte eintritt. Da man zur Anstellung dieses Versuches nur zwei Tropfen des Rückstandes gebraucht, so bleibt immer noch genug desselben übrig, um auf die Flammenfärbung von damit befeuchtetem Borax und meistens auch um auf den Eintritt der sauren Reaction zugesetzter Boraxlösung zu prüfen. Zu diesem Zwecke bringt man einen Tropfen des Rückstandes und einen Tropfen Boraxlösung neben einander auf eine Porzellanplatte, färbt beide mit Lackmustinctur und bringt sie nun zum Zusammenfliessen, wobei die Umwandlung von Blau in Roth deutlich zu erkennen ist (vgl. S. 800).

J. Muter[1]) bestimmt den Gehalt an Glycerin durch die Menge Kupferoxyd, welche nach dem Versetzen von 1 Th. des zu untersuchenden Glycerins mit 50 Th. Kalilauge und Kupfersulfat in Lösung bleibt. Das gelöste Kupferoxyd wird mit Cyankaliumlösung titrirt, deren Wirkungswerth auf reines Glycerin gestellt ist (vgl. Jahresber. 1880 S. 442).

Firniss, Anstriche und Kitte.

Zur Herstellung von Firniss will Th. H. Gray in London (D. R. P. Nr. 12,825) durch Leinöl mittels eines Gebläses in Schlangenröhren erhitzte Luft blasen (vgl. Jahresb. 1880 S. 823). — L. J. Duroux in Paris (D. R. P. Nr. 12,497) schüttelt Terpentinöl mit gepulverter Bleiglätte oder Braunstein, damit dasselbe Sauerstoff aufnehmen soll; ferner wird geschmolzener Copal mit Leinölfirniss gekocht und dann mit der doppelten Menge des oxydirten Terpentinöles gemischt. — Nach H. Marquardt in Berlin (D. R. P. Nr. 12,769) werden 50 Kilogrm.

1) The Analyst 6 p. 41.

Leinölfirniss zum Kochen gebracht und dann mit einem Gemenge vermischt, welches hergestellt ist durch Einrühren von 50 Kilogrm. geschmolzenem Kautschuk in eine kochende Kalkmilch aus 15 Kilogrm. Kalk und 20 Liter Wasser. Der warm aufgetragene Firniss soll einen glänzenden, elastischen, nicht klebrigen Ueberzug bilden.

Zur Herstellung schnell trocknender Lacke empfiehlt E. Tscheuschner in Tiefurt (D. R. P. Nr. 14,625) mit Borsäure versetztes Collodium. Einen Ueberzugslack erhält man z. B. aus 100 Th. Aetheralkohol, 3 Th. Pyroxylin, 0,2 Th. Borsäure und 5 Th. Harz; einen Lack für Weinflaschen aus 100 Th. Aetheralkohol, 3 bis 4 Th. Pyroxylin, 1 Th. Borsäure, 25 Th. Harz und 50 Th. Farbstoffen. — Um die Oberfläche von Holz, Metallen, Leder, Horn, Papier, Gewebe, Guttapercha, Weich- und Hartgummi, Thonwaaren, Glas u. dgl., welche bereits mit Farbe bestrichen, lackirt, polirt oder noch nicht mit einem Anstrich versehen sind, derart gegen atmosphärische und andere Einflüsse, speciell von Fetten und Oelen, zu schützen, wobei das Aussehen der Gegenstände verbessert wird und auf die Dauer und beim Gebrauch unverändert bleibt, verwendet J. Mayer in Nippes bei Köln (D. R. P. Nr. 12,778) einen Ueberzug von farblosem Collodium, welches zweckmässig mit ätherischen Oelen, besonders Melissengeist, Lavendelöl, Nelkenöl u. s. w., versetzt sein kann.

Universalmalerfarbe. J. Streuli u. Comp. in Horgen (D. R. P. Nr. 12,925) lösen 1 Th. Kautschuk in 20 Th. heissem Leinöl und verdünnen dann noch mit etwa 80 Th. Leinöl. Ferner werden 2,5 Th. Panamaholz und 1 Th. Leinsamen mit 100 Th. Wasser gekocht. 1 Th. der Kautschuklösung wird mit 2 Th. der Abkochung gemischt, dann unter Zusatz der reinen Farbe auf Farbmühlen gemahlen. Die erhaltene Farbe ist mit Wasser, Oel oder Lack gemischt als Wasser- oder Oelfarbe verwendbar.

Zum Anstrich auf Holz, Eisen, Stein u. dgl. empfiehlt C. F. Dehnicke in Pankow bei Berlin (D. R. P. Nr. 13,684) folgendes Gemisch: 10 Th. Kölner Leim werden in 80 Th. Wasser gelöst, dann mit einer Lösung von 2 Th. chromsaurem Kalium in 20 Th. Wasser versetzt, schliesslich 15 Th. Leinölfirniss, 15 Th. Glycerin und 100 bis 130 Th. Farbe zugemischt.

Druckerschwärze. Nach J. J. Wilhelm in Homburg v. d. Höhe und F. Rohnstadt in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 12,282) schmilzt man Steinkohlentheer mit 6 bis 15 Proc. Colophonium, mischt 10 Proc. Paraffinöl hinzu und giesst durch ein Sieb. Der abgekühlte Firniss wird mehrere Mal unter Umrühren mit Chlorkali und Salzsäure versetzt, bis das entwickelte Chlor den Theergeruch vollständig gedeckt hat. Man erwärmt, setzt 20 bis 25 Proc. rohes Glycerin und 12 bis 18 Proc. Russ hinzu und reibt auf einer Walzmaschine fein. Je nach der gewünschten Farbe kann man in dem Glycerin vorher Nigrosin, Anilinblau oder Anilinviolett lösen. Nach dem Zusatzpatent Nr. 12,286 werden 100 Kilogrm. Steinkohlentheer unter Umrühren mit 2,5 bis

3 Kilogrm. Schwefelsäure nach und nach versetzt und langsam bis zum Aufsteigen erhitzt; vom Feuer abgenommen, werden unter Umrühren 4 Kilogrm. Soda zugesetzt, nochmals aufgekocht und dann rasch erkalten lassen. Man bringt nun 600 Grm. Salzsäure und 100 Grm. Chlorkali hinzu, oder leitet Chlor in die Masse; dann wird der schwarze Firniss mit 2,5 bis 3 Kilogrm. Schweinefett und 4 bis 5 Kilogrm. Glycerin oder statt dessen mit 8 bis 10 Kilogrm. Seife aufgekocht und, nachdem derselbe ganz dünnflüssig geworden ist, durch ein Tuch filtrirt. Für feinere Farben können bei dieser Behandlung 2 bis 5 Kilogrm. Blauholzextract, um dem Firniss eine noch schönere Schwärze zu geben, gelöst werden und hat man es in der Hand, mit Zusatz von Chromkali, Alaun, Weinstein oder Kupferwasser die Farbe in jedem beliebigen Ton des Kohl-, Blau- oder Violettschwarz zu ziehen. Der filtrirte schwarze Firniss wird alsdann unter Zusatz von 0,1 bis 0,2 Th. Russ gut gerieben und zum Versand als fertige Buchdruckerschwärze in Fässer abgefüllt. Will man die Töne der feineren Farben noch erhöhen, so löst man in dem Glycerin vor dem Zusetzen des Theers einige Gramm Anilinschwarz, Blau, Violett u. s. w. auf und setzt das Glycerin in dieser Lösung dem Theerfirniss zu.

Zur Herstellung von Buchdruckfarben soll nach H. Brackebusch in Berlin (D. R. P. Nr. 16,227) der Leinölfirniss durch eine Auflösung von 40 bis 45 Th. Colophonium in 25 Th. Paraffinöl ersetzt werden.

Phonolitlack. Nach C. Richard in Weissstein (D. R. P. Nr. 14,958) besteht die zum Anstrich für Pappdächer insbesondere, aber auch für Eisen-, Zink- und Schindeldächer zu verwendende Masse aus einem Gemisch von 40 Th. Harz und 20 Th. Paraffinöl mit 40 Th. Bolus. Der so erhaltene roth gefärbte Lack soll den Dächern ein schöneres Aussehen geben als die bisher benutzten, soll weder riechen, noch tropfen, nach erfolgtem Anstrich bezieh. Erkalten gummiartig bleiben und schadhafte Stellen verdichten, sowie vor Fäulniss bewahren.

Zur Herstellung einer schwarzen Farbe will L. Krauss-Glinz in Aalen, Württemberg (D. R. P. Nr. 16,507) Scheideschlamm aus Zuckerfabriken unter Luftabschluss in Retorten glühen. Lässt man in die glühende Masse Luft eintreten, so erhält man eine weisse Farbe. — J. Young in Kelly (Engl. P. 1880 Nr. 17,245) will Infusorienerde mit Farbstoffen und Oel mischen; — J. C. Martin in Bermondley (Engl. P. 1880 Nr. 1328) Zinkweiss, Bleiweiss u. dgl. Farben mit, aus Wasserglas gefällter, Kieselsäure mischen, angeblich um denselben mehr Körper zu geben.

Als Anstrichmasse zum Schutz von Dachziegeln u. dgl. empfehlen W. Thörner und G. O. Kramer in Osnabrück (D. R. P. Nr. 14,372) mit Sägespänen bis zur Syrupzähigkeit eingekochten Theer. — Eine waschbare Kalkanstrichfarbe erhält man nach J. Resenscheck in München (D. R. P. Nr. 16,094) aus dem Pulver von 3 Th. Kiesel, 3 Th. Marmorbruch, 2 Th. gebrannter Porzellanerde, mit 2 Th.

gelöschtem Kalk und entsprechenden Farbstoffen gemischt. Der Anstrich soll durch wiederholtes Begiessen steinhart werden, ohne an Porosität zu verlieren. — Einen satinirfähigen Anstrich für Pappe und Papier erhält man nach A. Bauer in Salzuffeln (D. R. P. Nr. 14,964) durch Mischen von 100 Liter siedendem Wasser, 50 Grm. Ultramarin, 1,5 Kilogrm. unterschwefligsaurem Natrium, 150 Kilogrm. Gyps (Annalin) und 120 Liter eines aus 10 Kilogrm. Weizenstärke bereiteten Kleisters. Glycerinzusatz macht die Masse weicher, Stearin oder Wachs ertheilen ihr einen schöneren Glanz.

Zur Herstellung eines Anstriches für Fussböden, Stein u. dgl. lässt F. Mareck[1]) 60 Grm. Leim in Wasser aufquellen und löst denselben dann in einer aus 0,5 Kilogrm. frischem Aetzkalk bereiteten, dicklichen, zum Kochen erhitzten Kalkmilch unter beständigem Umrühren. In den kochenden Leimkalk giebt man unter fortwährendem Rühren so viel Leinöl, als durch Verseifung gebunden wird. Zu grosse ausgeschiedene Oelmengen werden durch Einrühren von etwas frischem Kalkbrei gebunden. Die erkaltete dickliche weisse Grundfarbe ist nun mit jeder von Kalk nicht veränderlichen Farbe, unter allfälliger Verdünnung mit Wasser, mischbar. Nach Wunsch kann man die Farbe auch mit einem durch Schütteln von Kalkwasser mit etwas Leinöl erhaltenen gleichförmig milchigen Liniment verdünnen. Bei gelbbraunen Farben, wie Satinober, oder bei braunrothen, lässt sich sehr vortheilhaft etwa $^1/_4$ des Volumens von einer durch Kochen von Schellack und Borax mit Wasser erhaltenen braunen Lösung beimischen, was besonders für Fussbodenanstriche geeignet ist. — Zur Herstellung eines Fussbodenglanzwachses wird nach O. Oehler in Meerane, Sachsen (D. R. P. Nr. 14,585) 1 Kilogrm. Paraffin geschmolzen und mit 25 Grm. gelbem Palmöl und 5 Grm. Nitrobenzol versetzt.

Zur Herstellung von Linoleumteppichen. F. Walton in Twickenham, England (*D. R. P. Nr. 12,908) will mit oxydirten Oelen überzogene Gewebe zu Teppichen, Tapeten u. dgl. auf der Rückseite mit Papier überziehen. Zu diesem Zweck stellt er zunächst einen Kitt her aus 896 Th. oxydirtem Oel, 394 Th. Harz und 107 Th. Neuseeländischem Gummi. Von diesem Gemisch werden 40 Th. mit 55 Th. Ocker, 3 Th. Mennige, 2 Th. Harz und 2 Th. Paraffin gemischt, mit Terpentin verdünnt und zwischen Papier und Gewebe gebracht, welche mittels erwärmten Walzen zusammengepresst werden (vgl. Jahresb. 1880 S. 824).

Zur Herstellung von Stiefelwichse will Ch. G. Demme in Mühlhausen (D. R. P. Nr. 14,589) japanesisches Wachs mit Russ und Anilinschwarz mischen. — Die flüssige Wichse von J. A. Scholz in München (D. R. P. Nr. 14,956) besteht aus 50 Th. Asphalt, 50 Th. Erdöl, 6 Th. Leinölfirniss, 14 Th. Fischthran und 13 Th. Spiritus. — T. H. Cobley und W. G. Gard in Dunstable, England

1) Dingl. Journ. 239 p. 401.

(D. R. P. Nr. 11,185 und 14,952) wollen Lederabfälle, Leim haltige thierische Abfälle, Rinden u. dgl. zunächst mit Wasser, dann mit dünner Natronlauge auskochen, die Lösungen mit Eisenlösungen fällen und den erhaltenen Niederschlag mit Theeröl mischen, um das Schimmeln zu verhüten. Zur Herstellung von Stiefelwichse soll dieser Niederschlag mit Harzkalkseife, etwas Salzsäure, Syrup, Zuckerrückständen, Chlorkalium, Oel, Glycerin u. dgl. versetzt werden. Die schwarze Masse soll auch für Buchdruckerschwärze u. dgl. verwendet werden. — Oder es werden Lederabfälle mit Eisenchlorid gekocht. Der getrocknete Rückstand soll zur Herstellung von Buchdruckerschwärze oder mit Oel, Melasse u. dgl. gemischt als Stiefelwichse gebraucht werden. — Eine wasserundurchlässige Wichse erhält man nach G. Glafay in Nürnberg (D. R. P. Nr. 16,114) durch Fällen einer Lösung von Seife und Carnaubawachs in Ammoniakflüssigkeit mit Alaun, Zink- oder Eisenvitriol und Versetzen des Niederschlages mit Farbstoffen.

Eine Masse von G. Wolff in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 13,864) zum Schliessen von Holzporen besteht aus 1 Kilogrm. Terpentinöl, 1,5 Kilogrm. Leinölfirniss, 1 Kilogrm. Siccativ und 0,5 Kilogrm. fettem Lack, gemischt mit 4 bis 5 Kilogrm. Stärke. — Zur Herstellung einer feinen schwarzen Ebenholzbeize[1]) für Birn- oder Nussbaumholz kocht man 40 Grm. Galläpfel, 4 Grm. geraspeltes Campecheholz, 5 Grm. Eisenvitriol und 5 Grm. Grünspan mit Wasser, giebt durch Leinwand und bestreicht das Holz mit der warmen Flüssigkeit, dann 3mal mit der erwärmten Lösung von 10 Grm. Eisenspäne in 75 Kubikcentim. Essig.

Zur Herstellung einer Anstrichmasse für Schiffe versetzt G. Benedict in Viareggio, Italien (D. R. P. Nr. 14,428) eine Lösung von 200 Kilogrm. Kupfervitriol mit 60 Kilogrm. Traubenzucker und 100 Kilogrm. Potasche. Der beim Erhitzen auf 100° sich bildende Niederschlag von Kupferhydroxydul wird abfiltrirt, getrocknet und mit 4 Kilogrm. 75procentiger Carbolsäure, dann noch unter Erwärmen mit 56 Liter Leinöl gemischt. Die später noch mit Leinöl verdünnte und aufgetragene Masse soll das Ansetzen von Thieren und Pflanzen hindern.

Metallfarbstifte. Nach H. Drenckhahn und M. Meixner in Basel (D. R. P. Nr. 12,662) nimmt man 2 Th. Stearinöl und 6 Th. Stearin, erwärmt und fügt so lange Metallfarbe hinzu, bis man aus der erhaltenen Masse Stifte oder Stäbe formen kann. In gleicher Weise lässt sich auch Paraffin mit Glycerin oder Essig mit Gummi als Bindemittel verwenden. Die Gegenstände aus Glas oder Porzellan erhalten zunächst einen Ueberzug von Terpentinöl auf die schon fertig eingebrannte Glas[illegible] dass sie nach dem Bemalen mit den Farbstiften nach einmaligem [illegible]en fertig sind. — E. L. Hodermann in Dresden (D. R. P. [illegible]) beschreibt die Herstellung von Oelfarben-

1) [illegible]947.

druckbildern, — A. Gutmann in Florenz (D. R. P. Nr. 15,695) die Oelmalerei auf Geweben.

Feuchte Mauern sollen nach B. Bavink in Leer (D. R. P. Nr. 14,072) erhitzt mit einem Anstrich aus 5 Th. Terpentin, 10 Th. Harz und 1 Th. Sägemehl versehen werden.

In der Fabrikation der Broncefarben wurde bisher der grob gestampfte Metallstaub, der Brocat, immer mit concentrirter Lösung von arabischem Gummi in der Reibmaschine zu Bronce fein gerieben. Ein weit schöneres und billigeres Produkt soll aber nach Lehner in Diessen am Ammersee, Bayern (*D. R. P. Nr. 14,953) erhalten werden, wenn an Stelle der Gummilösung eine concentrirte wässerige Lösung von 5 Th. Dextrin mit 1 Th. Alaun verwendet und dann die Bronce, wie gewöhnlich, ausgewaschen, getrocknet und polirt wird.

Zur Herstellung eines Klebstoffes, welcher auch an Metallen und Glas fest haftet, rührt man nach F. O. Claus in Danzig (D. R. P. Nr. 12,827) 40 Grm. Stärke und 320 Grm. Schlemmkreide in 2 Liter kaltem Wasser an und giesst zu dieser Auflösung unter fortwährendem Rühren 250 Kubikcentim. aufgelöstes, best gereinigtes, 20gradiges Natronhydrat. — Als Kitt für Pferdehufe empfiehlt die Thierarzneischule in Paris[1]) die Risse und Spalten nach sorgfältigem Reinigen mit einem Gemisch von 2 Th. Guttapercha und 1 Th. Ammoniakharz auszufüllen.

Um aus dem bei der Paraffin- und Mineralölfabrikation gewonnenen Erdharz ein für den Bau von Strassen, Fussböden, Dächern u. dgl. geeignetes Material herzustellen, wird das Erdharz geschmolzen und nun nach und nach mit der $2\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}$fachen Menge von glühenden Braunkohlenkokes, wie derselbe die Theerschweelapparate verlässt, gemischt. Vortheilhaft ist dann noch, scharfkörnigen Sand zuzusetzen und die Masse längere Zeit auf heissen Platten zu erwärmen. Nach H. Randhahn in Waldau bei Osterfeld (D. R. P. Nr. 12,050) ist dieses Gemisch dem Asphalt sehr ähnlich, erstarrt beim Erkalten zu einer gleichförmigen, zähen und harten Masse, welche erst kurz vor dem Schmelzpunkt erweicht.

Zur Herstellung einer schwer zerreissbaren Asphaltpappe will A. Ismer in Berlin (D. R. P. Nr. 14,989) eine Watte aus Hanf, Jute oder ähnlichen Fasern auf einer Krempelmaschine herstellen, diese dann auf einer Papierunterlage zwischen Metalltüchern nach dem Tränkungsgefäss führen, beim Verlassen desselben zwischen Walzen pressen und mittels selbstthätig befeuchteten Satinirwalzen kühlen und glätten.

Zur Gewinnung von Asphalt aus bituminösen Gesteinen werden diese nach J. Jossinet in Paris (D. R. P. Nr. 15,775) mit Mineralölen ausgezogen und diese dann abdestillirt. — K. Krzy-

1) Illustr. landw. Zeit. 1881 Nr. 24.

zanowski[1]) bespricht die Verwendung des Asphaltes, — L. Malo[2]) die Asphaltstrassen in Paris.

Kautschuk, Guttapercha, Celluloid u. dgl.

Gewinnung von Kautschuk. Nach Gehe's Handelsbericht, September 1881, sind auf Veranlassung von C. R. Markham die vorzüglichsten Kautschuk liefernden Bäume jetzt auch auf Ceylon, bei Calcutta, Madras und Burma angepflanzt, z. B. Ficus elastica aus Indien, Castilloa elastica und Castilloa Markhammiana (Artocarpeae) aus dem äquatorialen Amerika, welche den Ulé-Kautschuk liefern, Siphonia elastica vom Amazonenstrom, welche Para-Kautschuk liefert, und Manihot Glaziovii, ebenfalls vom Amazonenstrom, die den Ceara-Kautschuk giebt. Die letztere Pflanze wurde erst bei dieser Gelegenheit von Cross, welcher mit der Herbeischaffung des Materials aus Südamerika betraut war, entdeckt. Die Bäume werden erst im Alter von 25 Jahren angeschnitten und wird diese Operation nur alle 3 bis 4 Jahre wiederholt. Nach ferneren Mittheilungen[3]) wird viel Kautschuk von ausgezeichneter Güte, welcher seiner Farbe wegen auch Caucho blanco genannt wird, gegenwärtig in Columbien von Excoecaria gigantea gewonnen. Ferner soll sich nach Angabe des englischen Viceconsuls in Paraiba die Kautschukgewinnung aus Hancornia speciosa sehr lohnen; eine ähnliche Mittheilung wird aus der Provinz Rio grande do Norte gemacht.

J. Levinstein in Berlin (D. R. P. Nr. 12,090) hat gefunden, dass an der Luft eingetrockneter Oelfirniss nicht auf Kautschuk einwirkt. Um danach Kautschukgegenstände mit Oelfirniss zu verzieren, werden die Farben auf Papier, Gewebe oder dünne Häute gedruckt, welche durch Ueberstreichen von Stärke, Eiweiss, Leim o. dgl. gegen das Eindringen des Firnisses gesichert sind. Man lässt die so hergestellten Zeichnungen an der Luft völlig trocknen, erweicht sie dann mit Benzol oder Naphta und drückt sie auf die ebenfalls erweichte Oberfläche des Kautschuks. Nach Verflüchtigung der Entweichungsmittel werden die Unterlagen der Farben entfernt und die Gegenstände vulkanisirt.

Herstellung von Decken, Platten u. dgl. aus Kautschuk. Nach D. Gaussen in Lechlade, England (D. R. P. Nr. 13,184) soll man Polster und sonstige Unterlagen aus Kautschuk mit oder ohne Einlage, welche im Innern mit Kanälen durchzogen sind, dadurch herstellen, dass man cannelirte oder gezahnte Kautschukplatten auf einander schichtet und fest mit einander auf irgend eine Weise vereinigt, so dass man es dadurch in seine Hand bekommt, dem Polster oder der Unterlage eine beliebige Dicke oder Elasticität zu ertheilen. Die Elasticität

1) Rigaer Industriezeit. 1881; Deutsche Industriezeit. 1881 p. 189.
2) Le génie civ. 1882 p. 97.
3) Botan. Centralbl. 1881 Nr. 45.

kann dadurch noch erhöht werden, dass man die Mündung der Kanäle schliesst.

Nach H., O. und M. Traun in Harburg (D. R. P. Nr. 15,320 und 16,631) werden die gepressten oder gewalzten Weich- und Hartgummitheile durch Druck oder mittels Lösungsmittel aneinandergefügt und vereint vulkanisirt. Bei der Herstellung werden die Weichgummitheile mit wenig, die Hartgummitheile mit viel Vulkanisirungsmasse versetzt.

Um das Sprödewerden von Kautschukschläuchen zu verhüten sollen dieselben nach Mareck[1]) unter Wasser aufbewahrt werden.

Es ist bekannt, dass Guttapercha in Wasser von 60 bis 70° plastisch wird und zu den feinsten Abdrücken verwendet werden kann. Weniger bekannt dürfte es sein, dass die weiche Guttapercha gegen Stösse sich elastisch zeigt und sowohl Hammerschläge, als auch das Werfen gegen eine feste Wand verträgt, ohne Formänderungen zu erleiden, während sie doch gegen ruhigen Druck empfänglich und der feinsten Eindrücke fähig ist. Dieses eigenthümliche Verhalten, welches in weniger auffälliger Weise auch noch anderen plastischen Massen zukommt, besonders dem gekneteten ziemlich frischen Brode, rührt nach F. Kick[2]) von eingeschlossener Luft her. — Eine Anzahl Apparate zur Verarbeitung von Kautschuk und Guttapercha werden beschrieben[3]).

L. Beckers in Spandau (D. R. P. Nr. 13,307) übergiesst den dünn gewalzten und in Streifen geschnittenen Kautschuk mit der 4fachen Menge von bei 250 bis 300° siedendem Braunkohlentheeröl, lässt etwa 8 Tage ruhig stehen und mischt dann mit einem schwer flüchtigen Kohlenwasserstoffe, z. B. Vulcanöl, bis eine durchaus gleichmässige, klare und fadenziehende Flüssigkeit entstanden ist. — Nach H. A. Clark in Boston (Engl. P. 1881 Nr. 229) werden Kautschukabfälle mit Wasser gekocht, mit 2 bis 10 Proc. Palmöl versetzt, dann Terpentindämpfe darauf einwirken gelassen und schliesslich 2 bis 10 Proc. Harze zugesetzt. Das Gemisch soll zum Ueberziehen von Telegraphendrähten u. dgl. benutzt werden.

Celluloid (Jahresb. 1880 S. 835). Nach F. Böckmann[4]) enthält Celluloid keine Schiessbaumwolle, sondern nur Collodiumpyoxyline; es ist keine chemische Verbindung sondern mehr dem Leder ähnlich. — Vincent[5]) bespricht die Herstellung des Celluloids. — Um die Nitrocellulose schwerer entzündbar zu machen, versetzt C. F. Claus in London (D. R. P. Nr. 17,026) derartige Gemische mit 10 bis 50 Proc. Zinkoxyd mit Chlorzink, Bleioxyd mit Chlorblei oder Magnesia

1) Dingl. Journ. 239 p. 325.
2) Dingl. Journ. 240 p. 364.
3) Dingl. Journ. 242 p. *25.
4) Dingl. Journ. 239 p. 62.
5) Bullet. de la Soc. d'Encourag. 1881 p. 238.

mit Chlormagnesium. — A. Parkes (Engl. P. 1881 Nr. 983) empfiehlt zu gleichem Zweck namentlich den Zusatz von Zinkphosphat.

Masse zur Herstellung von Büsten und Spielwaaren. J. W. Platonoff in Moskau (D. R. P. Nr. 11,683) empfiehlt für derartige Zwecke ein Gemisch von 50 Th. Leim, 35 Th. Wachs oder Harz und 15 Th. Glycerin, welches, mit 30 Proc. Zinkoxyd oder einem anderen Metalloxyd gemischt, die Härte von Horn haben soll. Eine weichere Masse besteht aus 50 Th. Leim, 25 Th. Wachs und 25 Th. Glycerin. Zur Herstellung wird der Leim in dem erwärmten Glycerin gelöst, dann Wachs oder Harz darin zergehen gelassen, schliesslich das Metalloxyd zugemischt. Die fertige Masse wird in Formen gegossen. — Ein ähnliches Gemisch verwendet H. Ainmiller in Salzburg (D. R. P. Nr. 12,123) für Billardbälle; — Löwenberg in Paris (D. R. P. Nr. 13,457) ein Gemisch von Leim und Glycerin, welches mit Chromsäure gehärtet wird.

R. Martin in Sonneberg, Thüringen (D. R. P. Nr. 12,999) mischt 20 bis 100 Th. Zinnoxyd mit 5 bis 10 Th. Weinstein oder gebranntem Alaun und 100 Th. Stärkemehl und der erforderlichen Menge Wasser, um aus der erhaltenen teigartigen Masse die betreffenden Gegenstände zu formen. Mischt man diese Stoffe bei einer Temperatur unter 15° und giesst sie in vorher erwärmte Formen, so erhält man einen spröden und brüchigen Körper, welcher aber durch Einbringen in ein etwa 50° heisses Wasserbad sofort elastisch wird. Die so erhaltenen Spielwaaren erhalten nun einen matten, abwaschbaren Ueberzug von Collodium, welches mit einer Lösung von Wachs in Aether gemischt ist, oder für billigere Gegenstände einen Ueberzug von Wasserglas.

Gerberei und Leim.

Die Gerbsäure der Eichenrinde. Abweichend von C. Böttinger (Jahresb. 1880 S. 455) und übereinstimmend mit Etti (Jahresb. 1880 S. 454) findet auch J. Löwe[1]), dass die Gerbsäure der Eichenrinde kein Glykosid ist. 10 Kilogrm. bester Eichenrinde wurden erschöpfend mit 90procentigem Weingeist behandelt und die vereinigten weingeistigen Auszüge bei möglichstem Luftabschluss zur Entfernung des Weingeistes der Destillation im Wasserbade unterworfen. Der dabei erhaltene syrupdicke Rückstand wurde mit dem 8 bis 10-fachen Volumen destillirten heissen Wassers verflüssigt und das Ganze einige Tage zur Klärung der Ruhe überlassen. Es hatte sich dabei ein rothbrauner Niederschlag gebildet, während die über demselben stehende Flüssigkeit von tiefbrauner Farbe war. In das klare wässerige Filtrat trug man so lange möglichst reines festes Kochsalz, bis die Flüssigkeit damit gesättigt und ein kleiner Antheil desselben ungelöst blieb. Es entstand durch das Eintragen des Kochsalzes eine stark rothbraune

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. 208.

Fällung, während die Flüssigkeit nach der Klärung eine mehr rothbraune Färbung annahm. Sie blieb zur völligen Klärung wieder mehrere Tage an einem dunkeln Orte stehen, dann wurde wieder filtrirt. In der gesättigten Kochsalzlösung war alle in Wasser leicht lösliche Gerbsäure der Eichenrinde enthalten, allerdings neben Antheilen von Weingeist, Gallussäure u. dgl. Sie wurde deshalb so lange mit Aether geschüttelt, welcher die Gerbsäure der Eichenrinde kaum löst, bis die letzten Abzüge fast nicht mehr gefärbt waren und der Aether nach der Destillation keinen erheblichen Rückstand hinterliess. Der Rückstand der Aetherlösung enthielt nach längerem Stehen bei der Behandlung mit kaltem Wasser deutliche Mengen von Gallussäure. Ausserdem fand sich darin noch ein anderer Körper, der alle Eigenschaften einer Gerbsäure besass, dessen wässerige Lösung jedoch beim Erhitzen auf dem Wasserbade sich trübte und einen Niederschlag gab, der alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Ellagsäure zeigte. Wurde die wässerige Lösung wieder mit Aether ausgeschüttelt, so liess der Aether nach der Destillation einen abermaligen Rückstand, der sich nun weder in Aether, Weingeist, noch Wasser löste und sich bei der Prüfung gleichfalls als Ellagsäure zu erkennen gab. Die Ellagsäure konnte hier also nur während der Operation der Destillation oder des Erhitzens gebildet worden sein, denn sonst hätte sie nicht, als unlöslich, in die Aetherlösung gelangen können. Es wurde von dem Verfasser schon früher gezeigt, dass der schleimige Ueberzug, welcher sich bei der Gerbung in Gruben auf den eingelegten Häuten bildet und von den Gerbern mit „Mut" bezeichnet wird, vorzugsweise aus Ellagsäure (vgl. Jahresb. 1880 S. 454) besteht. Der noch in der Kochsalzlösung enthaltene Aether wurde im Wasserbade bei gelinder Wärme abdestillirt und dieselbe nach guter Abkühlung unter Verschluss wiederholt mit reinem Essigäther ausgeschüttelt, wobei sich die lösliche Gerbsäure der Eichenrinde in Essigäther auflöst und so der wässerigen Lösung entzogen werden kann. Die einzelnen Verdampfungsrückstände von der Essigätherlösung wurden mit wenig kaltem destillirtem Wasser übergossen und so lange in kleinen Antheilen noch mit Wasser versetzt, als dieses noch durch Trübung und Ausscheidung eines röthlichen Niederschlages in kleiner Menge entstand. Die Flüssigkeit war nach einigen Tagen gelbbraun, leicht zu filtriren und kam darauf zur langsamen Verdunstung unter den Exsiccator neben Schwefelsäure. Hier trocknete sie nach längerer Zeit zu einer glänzenden, rothbraunen, leicht abspringenden Masse aus, die zerrieben ein zimmtfarbenes Pulver liefert. Von kaltem Wasser werden Antheile davon erst unter Erweichen und theilweisem Zusammenballen klar aufgenommen. Diese Lösung fällt Eisenoxydsalze erst schwarzblau, dann mehr grauschwarz; sie giebt mit Brechweinstein, Eiweiss, Leim und Alkaloiden anfangs gelbweisse, dann mehr bräunlich werdende Ausscheidungen. Die Analyse führt auf die Formel: $C_{28}H_{30}O_{15}$ oder $C_{28}H_{28}O_{14}H_2O$. Es wurden ferner 25 Kilogramm Eichenrinde viermal mit grösseren Mengen kalten destillirten

Wassers ausgezogen, die Auszüge durch Flanell colirt und im Vacuum eingedampft. Der nach Ablassen des flüssigen Extractes an den Wänden des Vacuums bleibende Rest wurde darin zur Trockne eingedampft und auf diese Weise aus 25 Kilogrm. Rinde 2,25 Kilogrm. flüssiges Extract und 570 Grm. fester Rückstand gewonnen. Beim Mischen des flüssigen Extractes mit 90procentigem Weingeist entstand ein gelblichweisser, in Weingeist unlöslicher Niederschlag, welcher nach Klärung der Flüssigkeit von dieser mittels eines Flanellfilters und schliesslich durch ein Papierfilter getrennt wurde. Von den gesammelten weingeistigen Filtraten wurde möglichst vollständig der Weingeist abdestillirt, der Rückstand des Destillates nach dem Erkalten mit kaltem destillirtem Wasser vermischt und nun im Uebrigen ganz so verfahren, wie bei den ersten weingeistigen Auszügen. Die Analyse des bei 120° getrockneten Rückstandes führte zu der Formel: $C_{28}H_{28}O_{14}$ oder $C_{28}H_{24}O_{12}.2H_2O$. Die beiden aufgestellten empirischen Formeln aus den Resultaten der beiden Analysen würden sich also nur unterscheiden durch 1 Molecül Wasser, welches die bei 120° getrocknete Gerbsäure weniger enthält. Die Analyse des Bleisalzes führte zu der Formel: $Pb_3C_{28}H_{28}O_{17}$ oder $C_{28}H_{22}Pb_3O_{14}.3H_2O$. Es wurden nun 10 Grm. reiner, neben Schwefelsäure getrockneter Gerbsäure in fein geriebenem Zustande in eine dickwandige Glasröhre gefüllt und hier in Wasser gelöst, welches 1 bis 2 Proc. Schwefelsäure oder Oxalsäure enthielt. Die Röhre war darauf nach möglichster Entfernung der Luft zugeschmolzen und im gesättigten Kochsalzbade bei einer Temperatur von 108 bis 110° acht Tage lang erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit war der Boden der Röhre mit einer starken braunen zusammenhängenden Ausscheidung ausgefüllt, während die über dem braunen Propfen stehende Flüssigkeit eine gelbrothe Farbe hatte. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und die braune, fest zusammenhaftende Masse im Mörser gröblich zerkleinert und noch mit destillirtem Wasser gut abgewaschen. Die gesammelten Filtrate wurden mit reinem kohlensaurem Kalk in schwachem Ueberschuss entsäuert und nach längerem Stehen zuletzt unter Erwärmen abermals filtrirt. Dieses zweite Filtrat konnte dann mit basisch essigsaurem Blei in schwachem Ueberschusse behandelt und nach der Klärung der Gehalt des Bleies aus diesem erneuten Filtrate durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Die in einer Platinschale zur Verdampfung gelangende farblose Schwefelwasserstofflösung färbte sich bei der Concentration gelblich und liess zuletzt in geringer Menge, kaum 0,5 bis 0,7 Grm., einen rothbraunen Rückstand, der neben Schwefelsäure zu einer rissigen Masse austrocknete. Dieser bei der Behandlung der Gerbsäure der Eichenrinde in so geringer Menge erhaltene Stoff ist nur ein Zwischenprodukt und nicht mit Zucker o. dgl. in Beziehung zu bringen.

Das bei dieser Behandlung der Gerbsäure der Eichenrinde in aller- r Menge auftretende Eichenroth wurde nach dem Abwaschen ngere Zeit neben Schwefelsäure getrocknet, dann feiner gepulvert dieser Zertheilung so lange mit 90procentigem Weingeist aus-

gekocht, bis die letzten Antheile desselben farblos abliefen. Die weingeistigen Auszüge färben sich dabei zwar tief rothbraun, doch sind die in Lösung gehenden Mengen nur gering; denn der grösste Theil bleibt in Weingeist ungelöst und stellt so ein satt rothbraunes Pulver dar, welches bei 120° getrocknet der Formel $C_{28}H_{22}O_{11}$ entspricht. Nach derselben würde sich ergeben, dass die Bildung des Eichenroth aus der Gerbsäure der Eichenrinde sich durch Austritt von 4 oder 3 Mol. Wasser vollzieht, je nachdem man für die Berechnung die neben Schwefelsäure getrocknete Gerbsäure = $C_{28}H_{30}O_{15}$ oder die bei 120° getrocknete = $C_{28}H_{28}O_{14}$ zu Grunde legt. Der bei der Reindarstellung der Gerbsäure der Eichenrinde durch Zusatz von Kochsalz ausgeschiedene braune harzige Körper wurde nach dem Abwaschen und nach längerem Trocknen neben Schwefelsäure in 90procentigem Weingeist, dem zur Entfernung etwa vorhandenen Kalkes 1 Proc. Oxalsäure zugesetzt war, gelöst. Der Niederschlag wurde von diesem Lösungsmittel schon bei geringem Zusatze gut und leicht aufgenommen. Nach 24 Stunden konnte filtrirt und das Filtrat mit dem 8 bis 10fachen Volumen destillirten Wassers vermischt werden, bei welcher Verdünnung sich fast die ganze Menge des in Lösung gegangenen Körpers wieder ausschied. Zur schnelleren Klärung der Flüssigkeit erwies sich ein Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure als zweckmässig. Diese Operation des Lösens in Weingeist und der Fällung mit Wasser wurde 3mal vollzogen, dann der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, erst auf Fliesspapier, dann neben Schwefelsäure und zuletzt bei 120° getrocknet. Die so gereinigte Substanz besitzt die Eigenschaft, sich in kaltem Wasser nur wenig, in einer hinreichenden Menge von kochendem Wasser hingegen merklich leichter zu lösen. Beim Erkalten aber scheidet sich im letzteren Falle der grösste Theil wieder aus, die Oberfläche der Flüssigkeit mit schillernden Häuten überziehend. Die erwärmte oder eine schwache weingeistige Lösung giebt mit essigsaurem Eisen eine blauschwarze Färbung mit bald folgendem Niederschlag, welch letzterer dann eine mehr grauschwarze Farbe annimmt; sie fällt Leim, Eiweiss und die Lösungen der Alkaloide, sie hat somit ausser der Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser alle Eigenschaften mit der reinen Gerbsäure der Eichenrinde gemein. Ist auch ihre Löslichkeit in kaltem Wasser nur eine geringe, so wird dieselbe bedeutend erhöht durch die Gegenwart von löslicher reiner Gerbsäure der Eichenrinde und eine concentrirte Lösung der letzteren vermag grosse Mengen von ihr zu verflüssigen. Dies ist wohl der Grund, weshalb sie sich überhaupt in der wässerigen Lösung vorfindet und erst durch den Zusatz von Kochsalz aus letzterer abgeschieden wird. Die bei 120 bis 125° getrocknete Substanz entspricht der Formel $C_{28}H_{24}O_{12}$. Diese Formel ergiebt, dass die vorliegende Verbindung 3 oder 2 Molecüle Wasser weniger enthält, als die Gerbsäure der Eichenrinde, wenn man die Formel derselben = $C_{28}H_{30}O_{15}$ oder $C_{28}H_{28}O_{14}$ annimmt. Da nun der fragliche Körper fast alle Eigenschaften der Gerbsäure der Eichenrinde besitzt bis auf die Löslichkeit

in kaltem Wasser, so hält ihn Löwe für da
der Eichenrinde, während er den im Wasser lös
oder $C_{28}H_{28}O_{14}$ als Gerbsäurehydrat ansieht.
Bleiverbindung entspricht der Formel $C_{28}H_{28}O$
$+ 3H_2O$. Das Eichenroth ist von dem An
lichkeit in kaltem und heissem Wasser und
Weingeist hinreichend unterschieden. Von
nur theilweise und anscheinend nicht ohne Zer

C. Böttinger[1]) berichtet, dass es ihm
bei der Spaltung der Eichenrindegerbsäure neb
Zucker nun auch im reinen Zustande zu erhalt
Traubenzucker zu erkennen (vgl. Jahresb. 18
hebt dagegen hervor, dass die reine Gerbsä
Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keinen
man aus einem weingeistigen Auszuge der Eic
mit Aether Gallussäure, ein amorphes, grü
einen amorphen Bitterstoff und etwas von der
durch Ausschütteln mit Essigäther die Gerb
dampfen durch Abfiltriren das Phlobaphen, s
aus welchem nach Abscheidung des noch gelö
carbonat gewonnen werden können: Quercit,
eines nicht krystallisirbaren, syrupartigen, d
bei gewöhnlicher Temperatur reducirungsfäh
Zuckers und eines in Weingeist schwer, i
rothen, amorphen Farbstoffes. Das Vorkom
Eichenrinde scheint die alleinige Ursache ge
jenigen Zucker finden konnten, welche den Ge
Darstellung aus einem Auszuge der Eichenri
und ihn im bleifreien Zustande in der Wärme
säure behandelten. Bekanntlich sind die volu
sehr schwierig vollkommen auszuwaschen. I
ist auch Lävulin, obgleich ungemein löslich
fleissigem, mehrere Tage währenden Auswas
niederschlag vollständig herauszubringen, mu
Blei durch die bekannten Mittel entfernt is
grösserer Menge ein stetiger Begleiter des
diesen nach dem Kochen mit verdünnter Sc
erscheinen lassen (vgl. Jahresb. 1880 S. 454).

Gerbstoffbestimmung. Nach Se
führung der Gerbstoffbestimmung nach Löw
S. 982; 1878 S. 1167) sehr vortheilhaft, n
Wassers zu der Mischung von Gerbstoff- und
nuten lang stark zu rühren. Man erhält dadu

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. 91.

klare Lösung. — Nach Versuchen von J. Macagno[1]) ergab sich nach der in Italien gebräuchlichen Löwenthal'schen Methode im Sumach ein Gerbstoffgehalt von 21 bis 30 Proc., nach dem in England gebräuchlichen Verfahren von Davy, durch Fällen mit Leim und Multipliciren der Niederschlagsmenge mit 0,4 dagegen nur 11 bis 16 Proc. Die Titration mit Brechweinstein nach Gerland giebt $^2/_3$ der nach Löwenthal gefundenen Menge (vgl. Jahresb. 1880 S. 639). — A. Lehmann[2]) versetzt den Gerbstoff haltigen Auszug mit gleichen Raumtheilen gesättigter Salmiaklösung und lässt dann so lange eine Lösung von 1 Kilogrm. Gelatine in 100 Kubikcentim. einer gesättigten Salmiaklösung hinzutropfen, als noch ein Niederschlag entsteht.

Ellagsäure in der Fichtenrinde. Die Stammrinde von Abies excelsa, das meist gebrauchte Gerbmaterial in Oesterreich, namentlich in Böhmen, sowie in Ungarn und Deutschland, enthält nach F. Strohmer[3]) neben Eichenrindengerbsäure auch Ellagsäure (Jahresb. 1880 S. 454). Gallussäure konnte dagegen nicht nachgewiesen werden.

Die Quebrachorinde und ihre Anwendung als Arzneimittel bespricht eingehend E. Schaer[4]). Zur Untersuchung der Rinde auf ihre Echtheit kocht man nach G. Fraude[5]) 5 Grm. der zerkleinerten Rinde mit etwa 25 Kubikcentim. sehr leichten Steinkohlenbenzin etwa 5 Min. lang, filtrirt heiss und schüttelt den kaum gefärbten Auszug mit etwa 10 Kubikcentim. verdünnter Schwefelsäure. Die vom Benzin getrennte Sulfatlösung wird mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und mit 10 Kubikcentim. Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wird im Probircylinder abgekocht und der Rückstand mit Ueberchlorsäurelösung gekocht, oder auch, wo dieselbe nicht zur Verfügung steht, mit wenig Wasser, 3 bis 4 Tropfen concentrirter Schwefelsäure aufgenommen, eine ganz geringe Menge chlorsauren Kaliums hinzugefügt und längere Zeit gekocht. In beiden Fällen tritt die schöne, Fuchsin ähnliche, lebhafte Färbung auf, welche das Asspidosspermin mit oben genannten Reagentien giebt, und kann das spectroskopische Verhalten zu weiterer Bestätigung dienen.

Nach Pappe[6]) werden am Cap der guten Hoffnung als Gerbstoffe verwendet: Die Rinde von Acacia horrida, welche wegen der Dornen schwer zu verwenden ist, ferner Etaeodendrum croceum im Urwalde des Kaffernlandes; Leucospermum conocorpum aus der Familie der Protaceen, sehr verbreitet am Cap, liefert eine ausgezeichnete Rinde; Prodea grandiflora reichlich vorhanden; Osyris compressa mit ihren tanninhaltigen Blättern. Am Cap befinden sich auch zwei Sumachsorten, nämlich Rhus lucida und

1) Gazz. chim. 1881 p. 297.
2) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1881 p. 321.
3) Monatsh. f. Chemie 1881 p. 539.
4) Archiv der Pharm. 15 p. 81.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 319.
6) Gerberzeit. 1881 p. 264.

Rhus tomentosa, deren Blätter, sowie Stamm- und Wurzelrinde einen ausgezeichneten Gerbstoff enthalten. — Die Mangostanrinde von Java soll etwa $^1/_6$ mehr Gerbstoff enthalten als Eichenrinde; sie wird daher für den europäischen Markt empfohlen[1]). — Die Rinde von Persea lingue enthält 24,6 Proc. eines an der Luft sich roth färbenden Gerbstoffes, dessen Zusammensetzung nach P. N. Arata[2]) der Formel $C_{17}H_{17}O_9$ entspricht. — Die Kastanie, Castanea vesca, enthält nach S. De Luca[3]) in allen Theilen des Baumes gleichmässig Gerbstoff.

Die aus Chili stammende Algarobilla ist die 3 bis 3,5 Centimeter lange, 40 bis 50 Proc. Gerbstoff enthaltende Schotenfrucht eines Baumes, Balsamocarpum brevifolium, welche mit den für Gerbereizwecke bereits verwendeten Divi, Nebneb und Babloh einige Aehnlichkeit hat. Die Samen, welche etwa 17 Proc. des Gesammtgewichtes der Frucht ausmachen, sind dunkel gefärbt, hart und gerbstofflos. Der Umstand, dass der Gerbstoff der Algarobilla, wenn die Frucht zerrieben ist, nahezu frei ist und daher sich leicht in Wasser löst, dass ferner die so erhaltene Gerbstoffbrühe hellgelb gefärbt ist, macht die Algarobilla, wie W. Eitner[4]) berichtet, zu einem werthvollen Gerbmittel. Da der Algarobillaauszug eine fast technischreine Gerbstofflösung darstellt, welche kein gebrauchsfähiges Leder giebt, so kann sie meist nur in Gemischen verwendet werden, wobei der Algarobilla die Aufgabe zufällt, den Gerbstoffgehalt der übrigen Gerbmittel zu verstärken. Sie hat dabei vor den sonst verwendeten Extracten den Vorzug, dass sie hellgefärbte Brühen giebt. Nach Eitner wäre die Algarobilla in erster Linie in der Rosslederfabrikation zum Nachgerben der Spiegel zu verwenden, dann aber auch zum Nachgerben aller anderen Arten Oberleder, anstatt des gewöhnlich hierfür verwendeten Catechu oder der anderen Extracte, zu benutzen. Hier kann man die Algarobilla allein für sich ohne Beimischung eines anderen Gerbstoffes in Anwendung bringen und zwar in der Weise, dass man dieselbe ganz grob schrotet oder durch Stampfen nur so weit verkleinert, dass die Schoten aus einander geschlagen werden, dann 1 Th. davon mit 40 bis 50 Th. heissem Wasser übergiesst und dieses einige Stunden, während welcher man öfter umrührt, stehen lässt. Der Gerbstoff löst sich hierbei nahezu vollständig auf, wodurch man einen sehr concentrirten Auszug erhält, den man abzieht und sofort verwendet. Um auch den Rest an Gerbstoff aus dem Material zu erhalten, übergiesst man dasselbe nochmals mit Wasser, welches diesmal kalt zu sein hat und lässt einige Stunden auslaugen. Diese zweite Brühe kann man entweder als Zusatz zu den gewöhnlichen Loh- und Extractfarben oder für eine spätere Extraction von frischem Material benutzen. Die vermahlene Algaro-

1) Gerberzeit. 1881 p. 258.
2) Gazz. chim. 1881 p. 245.
3) Gazz. chim. 1881 p. 257.
4) Der Gerber 1881 p. 243.

billa lässt sich auch gemischt mit Lohe zum Versetzen verwenden, doch wird man für die Gerbung von Sohlleder kaum greifbare Resultate damit erreichen, da, wenn in geringer Menge zugesetzt, die Wirkung derselben unbedeutend sein muss, in grösserer Menge verwendet das Sohlleder aber zu wenig fest werden würde. Mehr Nutzen wird man in der Vache-, Riemen- und Blankledergerberei daraus ziehen können, da man hier einen gewissen Grad von Weichheit, namentlich bei den beiden letztgenannten Ledersorten erreichen will; eine helle Farbe ist bei allen dreien willkommen. Da der Gerbstoff der Algarobilla auf Milde und Weichheit des Produktes hinarbeitet, so ist sie zunächst für die Oberledergerberei bestimmt. Bei der letzteren setzt man den auf oben angegebene Art erhaltenen Auszug in steigendem Verhältniss den oberen Farben bei, oder benutzt ihn zum Verstärken der Versenkbrühe, oder endlich als Lösefarbe, wo eine solche nach dem Versenken des Oberleders gegeben wird. Auch bei Vache-, Riemen- und Blankleder kann der Algarobillaauszug zum Abtränken der Gruben benützt werden. Ein Zusatz davon in die Farben wird hierbei unnöthig, da man schon, wenn man in die Gruben Algarobillaextract bringt, durch das Auslaugen des Versetzzeuges viel stärkere Brühen für das Anstellen und Zubessern der Farben erhält.

Die von J. Möller[1]) eingehend beschriebene Rove (Jahresbericht 1880 S. 805) ist nach F. Fol[2]) für Gerbereizwecke sehr empfehlenswerth. — W. Eitner[3]) empfiehlt die Rove für Sohlledergerbung statt Valonen. — Der Verwendung von Matethee (Yerba Mate) aus Buenos-Ayres in der Gerberei steht vorläufig noch der hohe Preis desselben im Wege[4]). — F. Hähnel[5]) beschreibt die unter dem Namen Mango oder Mangle eingeführten, von Laguncularia racemosa abstammenden Gerbblätter.

Nach dem Vorschlage von O. Kohlrausch (vgl. Jahresb. 1880 S. 458) verwendet die Firma Gerhardus Flesch u. Comp. in Wien[6]) zur Gewinnung der Gerbsäure mittels Dialyse die Rohstoffe in Stücken bis 8 Centim. Länge, 4 Centim. Breite und etwa 5 Millim. Dicke. Hiermit wird die aus 12 cylindrischen Holzgefässen mit Kupfermontirung bestehende Batterie gefüllt. Die Dialyse geschieht der Art unter Luftabschluss, dass das Wasser unter einem Druck von 1 Atm. in das erste Gefäss eintritt. Nach dem Gesetze, dass aus einem Gemisch von Flüssigkeiten oder Salzlösungen die einzelnen Stoffe in verschiedener Weise austreten, gelangt nun zuerst die im Zellsaft gelöste Gerbsäure durch die Membran der Pflanzenzellen in das umgebende Wasser, später die durch das in die Zelle gedrungene Wasser gelöste,

1) Dingl. Journ. 239 p. 152.
2) Gerberzeit. 1881 p. 13, 84 und 119.
3) Der Gerber 1881 p. 15 und 75.
4) Dingl. Journ. 240 p. 388.
5) Gerberzeit. 1881 p. 290.
6) Dingl. Journ. 240 p. 72.

schon abgelagerte Gerbsäure, und zwar findet diese Dialyse so lange statt, bis die Concentration des Inhaltes der inneren Zelle und jene der die Zelle umgebenden Flüssigkeit ausgeglichen ist. Dann tritt die Flüssigkeit durch ein mit Anwärmevorrichtung versehenes Uebersteigrohr aus dem ersten Gefässe in das zweite, während neuerdings frisches Wasser in das erste Gefäss eintritt. Der Vorgang wiederholt sich; die dialysirten Flüssigkeiten lässt man nach Ausgleich der Concentrationen vom zweiten Gefäss auf das dritte, vom ersten auf das zweite steigen, während ins erste Gefäss frisches Wasser eintritt. Zwischen je zwei Gefässen ist in dem Uebersteigrohr eine Anwärmevorrichtung mit direkter Dampfeinströmung oder bestehend aus einem geschlossenen Dampfrohrheizsystem eingeschaltet, durch welche Vorrichtung die Möglichkeit geboten ist, die Temperatur in der gesammten Batterie entsprechend zu erhalten. Der Vorgang der Dialyse wiederholt sich nun in jedem Gefäss bis zum vorletzten, also bis zum 11., wenn die Batterie beispielsweise aus 12 Gefässen besteht, wodurch der Auszug bis zum Abtrieb stets concentrirter wird. Während der Inhalt des 11. Gefässes der Dialyse unterworfen ist, wird das 1. Gefäss abgestellt und des von Gerbsäure freien Inhaltes entleert. Zugleich wird der Wasserdruck auf Gefäss 2 gestellt und 12 mit Rohmaterial gefüllt. Nach Vollendung dieser Operation tritt die extrahirte Flüssigkeit auf Gefäss 12 über, Gefäss 1 wird gefüllt, Gefäss 2 entleert und der Wasserdruck auf Gefäss 3 gestellt u. s. w., so dass der Inhalt von 10 Gefässen stets der Dialyse unterworfen ist, während ein Gefäss gefüllt und ein Gefäss entleert wird; der Flüssigkeitswechsel ist bei einer 12cylindrigen Batterie ein 23maliger. Die Gerbstoffausbeute beträgt bei Valonea und Knoppern 96 bis 97 Proc., bei Eichenrinde ist sie fast absolut zu nennen und bei Fichtenrinde, deren Gerbsäure der sie begleitenden Harze wegen am schwierigsten zu gewinnen ist, beträgt sie etwa 92 Proc. Nach Aussage der Fabriksleitung sind die Gewichte des damit hergestellten Leders sehr befriedigend, die Qualität sowohl vom Oberleder als Sohlleder lässt nichts zu wünschen übrig und der Verbrauch an Gerbsäure ist, soweit man dies bei einer so grossen Fabrik nach 10monatlichem Betriebe beurtheilen kann, sehr zufriedenstellend. Augenblicklich ist die Fabriksdirektion mit Aufstellung eines Vacuums beschäftigt. Die Abdampfstation soll die Möglichkeit bieten, grössere Mengen Extract abzuziehen und so eine wesentlich raschere und trotzdem vollkommenere Arbeit herbeizuführen. Ebenso soll durch Verwendung concentrirter Eichen- und Fichtenextracte in den bereits vorgeschrittenen Stadien des Gerbeprocesses die Verwendung der theueren Gerbmaterialien, als Valonea, Knoppern, Terra gambia u. dgl., thunlichst beschränkt werden, da es sich durch eingehende Versuche herausgestellt hat, dass mit den nach Kohlrausch's Verfahren erzeugten Eichen- und Fichtenextracten selbst die stärkste Büffelhaut ohne Zeitverlust, d. h. in 4 bis 5 Monaten, vollständig durchgegerbt werden kann. Die genannte Fabrik stellt jetzt wöchentlich 1000 Häute fertig, gehört mithin zu den grössten des Continentes.

Zur Extraction des Tannins kann man nach P. Gondolo in Paris (D. R. P. Nr. 12,876) statt des angesäuerten Wassers (Jahresbericht 1880 S. 458) auch eine Lösung von schwefligsauren oder doppelschwefligsauren Salzen anwenden. Die frei werdende Schwefligsäure soll die Lösung entfärben, das erhaltene gerbsaure Natrium mit Schwefelsäure angesäuert und mit etwas Blut geklärt werden. Der erhaltene honiggelbe Extract soll die dickste Haut in wenig Zeit durchdringen.

Der Verein deutscher Gerber[1]) hat folgende Bestimmungen über die Lieferung von Häuten festgestellt:

Grüne, frisch geschlachtete Rindhäute sind nach Gewicht nur lieferbar, wenn: 1) solche regelrecht ausgeschlachtet und frei von den Werth der Haut beeinträchtigenden Löchern und Schnitten sind; 2) frei von Koth, Fleisch, Fett und sonstigen das Gewicht der Haut für die Fabrikation unnütz belastenden Theilen sind; 3) die Häute müssen kurzklauig, d. h. nicht über das Knie hinaus, der Kopf nur bis zum Maul und ohne Fleisch ausgeschlachtet werden, das Schweifbein ist ganz zu entfernen; 4) ist die Haut trockenhaarig zu liefern, angefeuchtete Häute sind nicht lieferbar; 5) für jeden Schnitt, der den Werth der Haut beeinträchtigt, wird der entsprechende Schaden, mindestens aber 1 Mark, in Abzug gebracht; 6) der Kaufpreis versteht sich für Lieferung ohne Horn und Knochen; werden die Häute vom Fleischer mit Horn und Knochen geliefert, so wird dafür bei Kuhhäuten 1,5, Ochsenhäuten 2 und Stierhäuten 2,5 Kilogrm. das Stück in Abzug gebracht, doch darf das Stirnbein nur eine Länge von 9 Centim. haben und keinerlei Knochen oder Fleisch daran belassen werden; 7) für Kalbfelle gelten ebenfalls die unter 1 bis 5 erwähnten Bestimmungen. — Der Handel gesalzener Häute nach Grüngewicht wird als gemeinschädlich und verwerflich erklärt. Grüngesalzene Häute sind ohne Horn und Knochen gut ausgesalzen, doch frei von Salz zugewogen in der unter 1 bis 5 angegebenen Beschaffenheit zu liefern.

Zum Enthaaren von Fellen sollen nach E. Chesnay in Paris (D. R. P. Nr. 15,736) die Häute in einer Mischung von Ammoniakflüssigkeit und Schwefligsäure liegen, bewollte Felle aber auf der Fleischseite mit einem Teig aus Thon und obiger Flüssigkeit bestrichen werden. — J. L. Moret in Paris (D. R. P. Nr. 14,508) will zu gleichem Zweck die Wolle auslaugen, die Flüssigkeit abdampfen, die aus dem geglühten Rückstande erhaltene Potasche in 5 Th. Wasser lösen und unter Zusatz von etwas übermangansaurem Kalium mit dieser Lösung die zu enthaarenden Häute bestreichen oder in die mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Lösung einweichen. — W. Eitner[2]) bemerkt dazu, dass Potasche als das älteste Enthaarungsmittel in der Gerberei bekannt ist. Als die Holzasche noch billig zu haben war, wurde diese von den Gerbern zum Enthaaren verwendet, wie dies noch heute bei den Indianern Nordamerikas, in manchen Gerbereien Siebenbürgens und der Wallachei der Fall ist. Das Wort „Aescher“ kommt von Asche und wird der Aescher noch heute in den Alpenländern vielfach „Asche“ genannt. Die moderne Gerberei hat die Verwendung von Potasche zum Enthaaren längst als unvortheilhaft verlassen.

---

1) Gerberzeit. 1881 p. 108.
2) Der Gerber 1881 p. 271.

Einen Apparat zum Abschaben der Fleischseite der Häute construirte A. Fraser in Newyork (*D. R. P. Nr. 16,714). — A. Handlechner in Odenkirchen (*D. R. P. Nr. 13,345) ein diagonal gelagertes Walkfass mit Längsrippen im Innern; — J. Harmand in Sedan (*D. R. P. Nr. 15,067) einen beweglichen Walktrog zum Walken von Leder; — B. Morard in Lyon (*D. R. P. Nr. 15,796) eine Vorrichtung zum Ausrichten von Häuten; — Wirth u. Comp. in Frankfurt a. M. (*D. R. P. Nr. 14,426) eine Maschine zum Glätten von Häuten. — A. Rochier in Lyon (*D. R. P. Nr. 13,918) eine Vorrichtung an Maschinen zum Blanchiren und Einschmieren von Fellen.

W. Eitner[1]) bespricht eingehend die Lammlederfabrikation. — K. Sadlon[2]) empfiehlt den Brühen zur besseren Ausnutzung der Gerbmittel Borax zuzusetzen. — Nach dem Gerbeverfahren von C. Ziegel in Neuwedel (D. R. P. Nr. 13,920) lässt man die in gewöhnlicher Weise mit schwefelsaurer Thonerde und Kochsalz weissgar gemachte Haut nach dem Herausnehmen aus der Gerbelösung abtropfen und bringt sie dann in ein auf 40° erwärmtes Bad, welches man durch Verdünnen einer Auflösung von 1 Th. Borax in 2 Th. Glycerin mit Wasser bis zu 1,175 spec. Gewicht erhalten hat. Nach 2 bis 3 Tagen wird die Haut gespült und dann in gewöhnlicher Weise zugerichtet. — Nach der Schnellgerbmethode von F. Bögel in Buchau, Württemberg (D. R. P. Nr. 14,582) werden die in gewöhnlicher Weise enthaarten und geschwellten Häute in Gerbstofflösungen gebracht, welche mit essigsaurer Thonerde, Chlornatrium und Pikrinsäure versetzt sind.

Zur Herstellung sumachgaren Kalbleders mit spiegelglatter, weisser Fleischseite, namentlich für Portefeuillearbeiten, werden nach E. C. Privat in Friedrichsdorf (D. R. P. Nr. 14,584) die Kalbfelle mit Sumach gegerbt, getrocknet, gefalzt, dann recht weich gewalkt, auf dem Narben gefärbt, gereckt, auf Rahmen gespannt und getrocknet. Nachdem die Narbenseite fertig zugerichtet ist, wird die Fleischseite abgeschliffen, dann mit der glanzgebenden weissen Farbe bestrichen und abgeglast. Schliesslich werden die Felle gerollt. Zu der weissen Farbe hat man für ein Dutzend Felle 1 Kilogrm. Federweiss, 0,375 Kilogrm. Kernseife mit dem Weiss von 12 Eiern und 13 Liter Wasser angerührt.

Nach dem Gerbverfahren von F. G. Vedova in Wien (D. R. P. Nr. 14,623) werden die in gewöhnlicher Weise vorbereiteten Häute zur Entfernung des Wassers ausgepresst und dann in Gerbstofflösungen gegerbt. Hierbei nimmt man die Haut von Zeit zu Zeit aus der Lösung und presst mittels Walzen die Flüssigkeit aus. Wenn die Häute so einige Male ausgepresst sind, werden sie an freier Luft oder in

1) Der Gerber 1881 p. 138, 172 und 244.
2) Dingl. Journ. 240 p. 228.

Trockenstuben durchaus getrocknet, ehe sie wieder in die Gerbstofflösung kommen. Man wendet allmählich stärkere Gerbstofflösungen an und verstärkt auch entsprechend den Druck beim Auspressen. — S. J. Cox in Yatton (Engl. P. 1880 Nr. 2839) macht den Vorschlag, den zwischen die Häute zu streuenden Gerbmitteln Zinkpulver zuzusetzen.

Die Einrichtung amerikanischer Gerbereien bespricht ausführlich J. Heil[1]).

Mineralgerbung. J. Ballatschano und H. Trenk in Berlin (D. R. P. Nr. 13,122) wollen als Gerbeflüssigkeiten eine Lösung von 2 bis 3 Th. Chromalaun und 2 bis 3 Th. Holzessig in 100 Th. Wasser verwenden, allein oder in Verbindung einer Lösung von Weinstein, Chlorzinnchlorammon oder Chlornickelchlorcalcium. — C. Heinzerling in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 14,769) bemerkt, dass bei dem Verfahren, nach welchem die Häute in eine Reihe von Bäder gelegt werden, welche in steigender Concentration ein chromsaures Salz oder ein Chromoxydsalz, Alaun und Kochsalz enthalten, es erforderlich ist, die vom Leder aufgenommenen Stoffe den Bädern entsprechend wieder zuzusetzen. Für einen Theil der Aluminiumsalze setzt man hierbei Thonerde hinzu, indem man der Alaunlösung vorher etwas kohlensaures Alkali beigiebt. Will man Leder herstellen, welche nach dem Gerben mit Eisenlösung geschwärzt werden, so setzt man den Gerbelösungen etwas gelbes oder rothes Blutlaugensalz hinzu. Um bei derartig gegerbten Häuten die aufgenommenen Stoffe zu fixiren, wendet man Auflösungen von Chlorbaryum, von Bleisalzen oder von Seifen an, auch kann man die Häute erst in eine Sodalösung und dann in die Lösungen von Chlorbaryum oder Seife bringen. Den Chromverbindungen kann man auch Lösungen der Salze anderer Metalle z. B. schwefelsaures Kupfer hinzusetzen. — R. Brown in Styr (Engl. P. 1880 Nr. 3693) will die Häute mit übermangansaurem Natrium, dann mit Bleisalzen behandeln und schliesslich mit Eisenlösungen. — W. Kampffmeyer[2]), Reuss[3]), Müller[4]), Hofmeister[5]) sprechen sich sehr ungünstig über die Mineralgerbung aus und verwerfen namentlich die Heinzerling'sche Chromgerbung (Jahresb. 1880 S. 814).

Die innere Beschaffenheit des Leders untersuchten A. Müntz und C. Schön[6]). Darnach ist Wasser ein wesentlicher Bestandtheil des Leders, doch soll es höchstens 14 Proc. enthalten. Bei der Untersuchung des Leders behandelt man dasselbe mit Aether, welches fettige Bestandtheile der Haut und der Gerbstoffe, namentlich aber Harze, sowie auch organische Säuren löst. Bei der nachfolgenden Behandlung

1) Gerberzeit. 1881 p. 25, 67, 169, 237 und 279.
2) Gerberzeit. 1881 p. 113.
3) Gerberzeit. 1881 p. 114 und 139.
4) Gerberzeit. 1881 p. 209.
5) Gerberzeit. 1881 p. 222.
6) Halle aux cuirs; Gerberzeit. 1881 p. 165.

mit Alkohol werden die Farbstoffe, der nicht absorbirte Gerbstoff, Extractivstoffe u. dgl. gelöst. Der nach dieser Behandlung übrig bleibende Stoff ist als eigentliches Leder, d. h. als thierisches, mit Gerbstoff gesättigtes Gewebe zu betrachten. In diesem Stoff kann man mit voller Sicherheit bestimmen, was der Haut angehört, da die Haut ein stickstoffhaltiges Gewebe von sich gleichbleibender Beschaffenheit ist, es nach Müntz somit nicht schwer fällt den Gehalt an Stickstoff zu bestimmen und hiernach zu beurtheilen, wie viel eigentliche Haut das Fabrikat enthält. Nachstehende Zusammenstellung zeigt die Bestandtheile verschiedener Ledersorten von der Pariser Weltausstellung im Jahre 1878:

	Wasser	In Aether lösliche Stoffe	In Alkohol lösliche Stoffe	Leim	Gerbstoff
Hemlock-Ochsenhäute, starkes Leder	10,95	4,15	19,77	39,10	26,03
Schöpsenfelle, mit Sumach gegerbt aus Ungarn	10,8	10,3	12,1	40,3	26,5
Vache, zubereitet mit Fichtenrinde aus Ungarn	11,2	1,7	7,4	41,6	38,1
Ochsenhaut mit Quebracho, starkes Leder	11,7	1,6	11,2	43,1	32,4
Ochsenhaut mit Kastanien, starkes Leder	13,5	0,29	1,99	45,46	38,76
Vache mit Eichenrinde (aus Château Renault)	12,4	0,33	3,59	46,74	36,44
Ochsenhaut à la garouille (Seidelbast), starkes Leder	12,4	1,05	7,95	47,47	31,13
Ochsenhaut mit Eichenrinde, die drei Jahre in der Grube lag, starkes Leder	11,45	0,37	3,31	49,85	35,02

Es muss auffallen, wie viel Harz das mit Hemlock gegerbte Leder aufweist. Dieses Harz ist eine schön rothe Substanz, die dem Leder seine charakteristische Färbung verleiht. Darnach geben 100 Th. Haut gegerbt mit Hemlock 256, mit Sumach 248, mit Fichtenrinde 240, mit Quebracho 232, mit Kastanien 220, mit Eichenrinde 214 und 206, mit Seidelbast 210 Th. Leder. Der hohe Ertrag des Hemlockleders stammt von dem starken Harzgehalt her und erklärt theilweise seine minderwerthige Beschaffenheit. Der höchste Ertrag wird demnach erzielt durch die harzreichen Gerbmittel Hemlock, Sumach und Fichtenrinde, doch ist die Qualität harzreicher Ledersorten weniger gut. Es zeigt sich ferner, dass die Haut nicht ungemessene Mengen Gerbstoff in sich aufnehmen kann, und sich ein Zeitpunkt einstellt, wo sie damit vollkommen gesättigt ist. Je unvollkommener die Gerbung ist, je stickstoffreicher ist das Leder. Je 100 Th. Haut nehmen an Tannin auf bei der Gerbung mit

Hemlock	64,2 Th.
Sumach	61,4
Fichtenrinde	90,8
Quebracho	75,3
Kastanien	85,2
Eichen	76,9
à la garouille	64,8
Eiche, 3 Jahre in der Grube	70,2

Das von allen löslichen Stoffen befreite Leder besteht aus:

	Leim	Tannin	Stickstoff
Hemlock	60,4	39,96	10,88
Sumach	60,4	39,6	11
Fichtenrinde	52,5	47,5	9,56
Quebracho	57,1	42,9	10,4
Kastanien	53,97	46,3	9,79
Eiche	55,87	44,13	10,24
à la garouille	60,4	39,6	10,94
Eiche, 3 Jahre in der Grube .	58,75	41,25	10,65

Die Frage, ob Leder eine wirkliche Verbindung verschiedener Stoffe sei, wird bejahend beantwortet. Der Widerstand des Leders gegen neutrale Lösemittel sowie das sich gleichbleibende Verhältniss des durch eine gleiche Menge Haut aufgesaugten Gerbstoffes sind Gründe für diese Ansicht. Die in der Menge des fixirten Gerbstoffes beobachteten Unterschiede stammen hauptsächlich von den verschiedenen in Anwendung gebrachten Gerbstoffen her, die je nach der Pflanze, von der sie stammen, verschiedene Wirkungen äussern und nur eine gemeinsame Eigenschaft besitzen, nämlich die, dass sie sich mit dem animalischen Gewebe verbinden und dasselbe vor Fäulniss bewahren.

Die Red. der Halle aux Cuirs bemerkt dazu, dass die mit Sumach gegerbten Schaffelle mit den übrigen Ledersorten nicht verglichen werden können. Die Verwendung von Hemlock sollte aufgegeben werden, dagegen sind Kastanie, Quebracho, Eichenrinde und Seidelbast zu empfehlen, da sie dem Leder Festigkeit geben.

Das Schweissleder von Hüten und Mützen verursacht zuweilen auf der Stirn solcher Personen, welche eine leicht reizbare Haut besitzen, Entzündungserscheinungen, welche nach den Versuchen der Chemischen Centralstelle in Dresden dem Gehalte des hierzu verwendeten sämischgaren Leders an ranzigem Oel zuzuschreiben sind. Leder, welches nachweislich Hautentzündungen hervorgerufen hatte, enthielt z. B. 42 Proc. ranziges Fett mit 26 Proc. Oelsäuren, aber nicht die Spur eines Farbengiftes. Es ist wahrscheinlich, dass die Entzündungserscheinungen der Stirnhaut, welche mit dem Tragen dieses Schweissleders auftraten, auf dessen hohen Gehalt von ranzigem Oel zurückzuführen sind. Da aber das sämischgare Leder durch lohgares oder weissgares zu genannten Zwecken nicht ersetzt werden kann, ausserdem aber demselben nicht anzusehen ist, ob es reich oder arm an ranzigem Oele ist, so empfiehlt die Centralstelle, um den genannten schädlichen Wirkungen der Schweissleder entsprechend entgegen zu treten, das

lederne Futter neuer Kopfbedeckungen vor In
teren mit etwas Magnesia zu überreiben und
ersten Zeit mehrfach zu wiederholen. Im wei
obachtung hat nun H. Fleck[1]) verschiedene
folgender Weise auf ihren Gehalt an Fetten
Die gewogenen Lederstreifen wurden mit grös
rectificirtem Petroleumäther in geschlossenem
sich selbst überlassen. Hierauf wurde die Fl
schnitten abfiltrirt, letztere nochmals mit Petr
die Flüssigkeiten in tarirten Glaskolben abdest
100° getrocknet und gewogen. Hierbei ergab
einzelnen Leder entsprechenden Fettgehaltes.
mit Aether gelöst und mittels alkoholischer A
auf 100 Kubikcentim. 1,0646 Grm. Oelsäure
dene Menge reiner Fettsäuren festgestellt.
waren neu und unbenutzt.

Ledersorte	Procent Fett	Procent Fettsäure	Fettsäure auf 100 Fett
1. Sogen. belg. Leder	11,88	5,26	44,3
2. " " "	8,43	1,69	20,0
3. " " "	11,07	1,94	17,5
4. " " "	6,77	1,75	25,6
5. " " "	14,37	1,39	9,6
6. " " "	15,95	4,75	29,7
7. " " "	5,35	3,17	59,2
8. Deutsches Leder	10,65	5,12	48,3
9. " "	5,84	1,97	33,7
10. " "	6,07	1,92	31,6
11. " "	6,78	1,01	14,9
12. " "	10,20	2,68	26,2
13. " "	4,94	2,25	45,8
14. " "	10,57	3,12	29,5
15. Sämischgares Leder	4,65	0,55	11,8

Daraus ergiebt sich, dass sämmtliche Schw
waren, dass sich die Fettmengen in den sogen.
am höchsten ergaben und dass auch das sämi
enthält, aber der Gehalt an Fettsäuren in Fo
gerberei stattfindenden Behandlung der gewa
bedeutend geringer sich gestaltet. Diese Re
überraschen, der mit der Darstellung der Sch
vertraut ist und der da weiss, dass dieselben na
Sumach, Dividivi, Bablah, Knoppern, Chin
anderen Gerbstoff haltigen Materialien als lohga

1) Industrieblätter 1881 p. 354 und 391.

Einfettung erfahren müssen, um sie überhaupt als Schweissleder brauchbar erscheinen zu lassen. Nimmt man nun an, dass ein Stück Hutfutterleder 20 Centim. lang und 5 Centim. breit sei, also 100 Quadratcentim. Fläche enthalte, so ergeben sich für diese Flächen folgende Gehalte an Fett und Fettsäuren:

Ledersorte	Gewicht Grm.	Fett Grm.	Fettsäure Grm.	
1. Sogen. belg. Leder	4,0586	0,4822	0,2135	in Streifen
2. " " "	2,9325	0,2472	0,0496	
3. " " "	2,8566	0,3163	0,0554	
4. " " "	2,7695	0,1875	0,0485	
5. " " "	2,6913	0,3867	0,0374	
6. " " "	2,7445	0,4377	0,1304	
7. " " "	3,8702	0,2071	0,1227	
8. Deutsches Leder	2,2623	0,2409	0,1158	
9. " "	1,9584	0,1144	0,0386	in Fellen
10. " "	2,4159	0,1466	0,0464	
11. " "	2,1024	0,1425	0,0212	
12. " "	3,1359	0,3198	0,0840	
13. " "	2,8618	0,1414	0,0634	
14. " "	1,4900	0,1575	0,0465	
15. Sämisches Leder	2,0380	0,0947	0,0112	

Direkte Versuche lassen es zweifellos erscheinen, dass der Fettsäuregehalt vieler Hutfutterleder die Ursache von Stirnhautentzündungen und Eiterungen werden kann.

Um mit Gerbsäure oder Gallussäure gegerbtes Leder schwarz zu färben will es N. G. Sörensen in Stockholm (D. R. P. Nr. 13,185) mit einer einprocentigen Lösung von vanadinsaurem Ammonium bestreichen. — W. Eitner[1]) hat Färbversuche mit dem Farbstoff der Pappeln gemacht, welcher namentlich in den Blattknospen enthalten ist. Durch Ausziehen der Zweige mit Wasser erhielt er eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit, welche, nachdem sie einige Tage gestanden hatte, auf Glacéleder einen viel satteren, besser gedeckten, mehr goldgelben Ton gab als die mit Alaun hergestellte. Auch zur Herstellung von Mischfarben können die zerkleinerten Pappelzweige Gelbholz ersetzen. Die im März gesammelten Pappelknospen dürften sich für die Herstellung von Dunkelgrün besonders gut eignen (vgl. S. 416). — E. L. Kretschmar in Zwickau (*D. R. P. Nr. 13,922) beschreibt einen Apparat zum Färben und Mustern thierischer Felle. — E. Fernbach in Nancy (D. R. P. Nr. 15,280) will zur Herstellung von farbigem Leder ein Gemisch von Farbstoffen mit Thran u. dgl. zum Zurichten des Leders benutzen. — Das Buch: Die Lederfärberei und die Fabrikation des Lackleders von F. Wiener wird als werthlos bezeichnet[2]).

1) Der Gerber 1881 p. 78.
2) Der Gerber 1881 p. 128.

Die wirthschaftliche Lage der deutschen Lederindustrie bespricht F. A. Günther[1]. — Ein- (E) und Ausfuhr (A) von Häuten, Leder und Gerbrinde in Deutschland stellten sich vom 1. Januar bis Ende December auf

		1881	1880
Rohe Rindshäute, grüne	E.	15,424	21,214
	A.	13,570	16,094
Rohe Rindshäute, gesalzene, gekalkte, trockene	E.	318,048	313,308
	A.	86,295	64,347
Rohe Kalbfelle	E.	68,133	67,273
	A.	56,839	47,097
Rohe behaarte Schaf-, Lamm- und Ziegenfelle	E.	73,830	70,330
	A.	24,339	29,585
Rohe Rosshäute	E.	41,683	35,193
	A.	4,676	5,120
Felle zur Pelzwerkbereitung	E.	20,083	21,003
	A.	15,337	14,233
Leder aller Art, ausser Sohlleder, Handschuhleder und dergl.	E.	27,886	22,863
	A.	38,040	34,254
Sohlleder	E.	16,014	10,928
	A.	8,680	9,366
Brüsseler und Dänisches Handschuhleder; Korduan; Marokin und dergl.	E.	2,907	2,516
	A.	23,629	21,292
Halbgare und gegerbte, nicht weiter zugerichtete Ziegen- und Schaffelle	E.	21,948	20,928
	A.	942	863
Feine Lederwaaren von Korduan, Saffian und dergl.	E.	3,520	3,452
	A.	42,351	33,396
Lederne Handschuhe und zu Handschuhen zugeschnittenes Leder	E.	466	418
	A.	2,292	1,826
Holzborke und Gerberlohe	E.	625,116	601,855
	A.	46,384	43,305

Leim. R. Hagen und F. Seltsam in Forchheim (D. R. P. Nr. 16,222) verwenden zur Herstellung von Knochenleim ungewaschene, bis zur Stecknadelkopfgrösse zerkleinerte Knochen oder entsprechende Abfälle der Knochenschrotfabrikation. Durch diese Zerkleinerung soll einerseits die Einwirkung des Wassers auf das Leim bildende Gewebe beschleunigt, andererseits gleichzeitig ein Filter geschaffen werden, so dass die Leimlösung klar abläuft. Die zerkleinerten Knochen werden mit einer Lösung von Oxalsäure oder einer anderen organischen Säure benetzt, auf Haufen geschaufelt und der freiwilligen Erwärmung überlassen. Dann werden sie in einen mit Wasserbrause und sehr feinem Siebboden sowie feiner Siebdampfbrause versehenen, cylindrisch gebauten Leimdämpfer gefüllt und bei offenem oberem Mannloch mittels der Dampfbrause eine Zeit lang, je nach Beschaffenheit und Alter des Materials, angedämpft. Sind auf diese Weise die noch vorhandenen ammoniakalischen Verbindungen zerstört und ausgetrieben, so

1) Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1881 p. 201.

wird der Dämpfer geschlossen und mit Dampf ein Druck von 2 bis 3 Atmosphären gegeben. Nach einiger Zeit wird der Druck durch Oeffnen des Dampfhahnes aufgehoben und in Zwischenräumen so viel kochendes Wasser durch die Brause eingepumpt als zur Lösung des vollständig durch Dampf und Macerationsmitteln in Gallerte umgewandelten Knochengewebes nöthig ist. Der Dämpfer mit seinem ganzen Inhalt bleibt nun eine Stunde unter einem Luftdruck von 1 Atmosphäre ruhig stehen, worauf die concentrirte Leimlösung von 25 bis 30 Proc. Trockengehalt unter allmählich verstärktem Luftdruck in eine mit einem kupfernen Schlangenkochrohr versehene Holzpfanne abgedrückt wird und hier, je nach Belieben, in kurzer Frist weiter concentrirt werden kann, falls dies nicht bei der schon erlangten Concentration unnöthig ist. Zum Schluss wird der Dämpfer und sein Inhalt mittels der Brause mit etwas kochendem Wasser nachgespült, um den noch etwa anhängenden Rest von Leim ebenfalls zu gewinnen. Die dunkelgelbe, aber ganz klare Leimlösung, welche rasch gelatinirt, wird vor dem Ausgiessen in üblicher Weise bis zur blassgelben Weinfarbe entfärbt. Das ganze Verfahren soll nur 5 bis 6 Stunden in Anspruch nehmen und 12 bis 20 Proc. Leim liefern.

Zur Wiedergewinnung der Salzsäure bei der Knochenleimfabrikation will die Société Coignet in Paris (D. R. P. Nr. 16,506) bei der Behandlung der Knochen mit Salzsäure so viel Schwefelsäure zusetzen, dass in der Lösung Phosphorsäure oder saures phosphorsaures Calcium neben Salzsäure enthalten ist, welche dann durch Kochen ausgetrieben und passend verdichtet wird (das Verfahren wird nur in wenigen Fällen vortheilhaft sein).

Abfallverwerthung, Dünger und Desinfection.

Abwässer von Wollwäschereien und Walkmühlen sollen nach E. Neumann in Rosswein, Sachsen (D. R. P. Nr. 11,112) mit Kalkmilch gefällt werden. Die Ausscheidung wird befördert durch Zusatz von Eisenvitriol oder schwefelsaurem Magnesium. Enthalten die Waschwässer Leim oder andere stickstoffhaltige Bestandtheile, so können dieselben nach obiger Reinigung noch mit einer schwachen Gerbsäurelösung vermischt und dann filtrirt werden. Der gewonnene Schlamm wird der trockenen Destillation unterworfen, wobei Ammoniakwasser und ein dunkles Fett von Butter artiger Consistenz überdestillirt, während im Destillationsgefäss Gyps, Magnesia und andere unorganische Stoffe zurückbleiben, welche als geruchlose Düngemittel Verwendung finden. Das Ammoniakwasser wird auf bekannte Art verarbeitet. Das Fett wird rectificirt, wobei zunächst ein helles, dünnes Oel übergeht, welches nach Entfernung der gelösten Säuren und Harze als Schmieröl Verwendung finden kann. Das später übergehende, dickflüssige Destillat bildet bei niedriger Temperatur einen Krystallbrei, welcher durch schwach gebrannte Thonzellen abfiltrirt, sich in einen wachsartigen Körper und in ein dickflüssiges, rothgelbes Oel scheidet; ersteres kann zur Kerzen-

fabrikation benutzt werden, während das röthlichgelbe Oel nach Entfernung der Säuren und Harze ebenfalls ein Schmiermittel bildet. Der aus dem Walkwasser gewonnene Schlamm in Form von festen Kuchen wird mit der dem Kalk entsprechenden Menge Alkali bezieh. kohlensauren Alkalien durch überhitzten Dampf bis zur sogenannten Seifenleimbildung abgekocht und hierauf durch Chlornatrium bezieh. Chlorkalium ausgesalzen. Nach mehrstündiger Ruhe hat sich sämmtlicher Schmutz zu Boden gesetzt und die Seife scheidet sich als feste Masse auf dem Salzwasser aus (vgl. Jahresb. 1881 S. 741).

F. Prevost in Amiens (Oesterr. P. vom 9. September 1881) versetzt die Seife haltigen Abwässer der Wollfabriken mit einem Gemisch aus 20 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B., 60 Kilogrm. desgleichen von 53° B. und 20 Kilogrm. Salzsäure von 22° B. Nach seiner Behauptung verbindet sich die Schwefelsäure von 66° B. mit den Alkalien und färbt das Wasser, welches ein milchiges Aussehen bekommt, weiss; die Säure zu 53° B. macht die Fettstoffe frei, die Salzsäure vervollständigt die Zersetzung und neutralisirt das Wasser, in welchem Klümpchen Fett von der Grösse eines Stecknadelkopfes sind. Diese Klümpchen steigen an die Oberfläche und bilden einen Fettkuchen, welcher obenauf schwimmt. Derselbe wird von der Flüssigkeit getrennt, in einem Kessel erhitzt und dann auf je 180 Kilogrm. Fett mit 1 Hektoliter Sägespänen gemischt. Die erkaltete Masse wird in eine hydraulische Presse gebracht, das abfliessende Oel erwärmt und nach dem Absetzen decantirt. Das so gewonnene Oel soll dann angeblich so schön sein, als ob es noch nicht gebraucht wäre. (Die Fettsäuren der zersetzten Seife werden sonderbarer Weise gar nicht erwähnt.) Die beim Entschweissen der Wolle erhaltenen Flüssigkeiten sollen mittels Kalk ätzend gemacht und als Seifensiederlauge gebraucht werden. (Die grossen Mengen des nicht verseifbaren Wollfettes werden dabei nicht berücksichtigt.)

Das von ihrer Papierfabrik Polton (England) abfliessende Wasser leiten Annandale u. Söhne[1]) mittels Röhren einige 100 Meter weit in einen grossen Sammelbehälter, welcher zwei Abtheilungen hat. Aus einer dieser Abtheilungen wird der flüssige Inhalt durch ein Schöpfrad so hoch gehoben, dass er durch eine Reihe von Stofffänger fliessen kann. Die flüssige Masse befindet sich ausserhalb der sich drehenden Siebcylinder und setzt alle faserigen und ähnlichen Theile, welche nicht durch die Siebmaschen dringen können, auf den Cylindern ab; das durch die Siebe gelangende Wasser fliesst in die zweite Abtheilung des grossen Behälters. Auf jedem Siebcylinder oder Stofffänger liegt eine Filzwalze, auf welcher sich die auf dem Siebe abgelagerte Fasermasse aufrollt. Von Zeit zu Zeit löst ein mechanisch bewegter Schaber diesen Fasermantel von der Filzwalze ab und lässt ihn in einen Kasten fallen. Die so erhaltene Fasermasse wird zu Packpapier verarbeitet und soll die Unterhaltungskosten der Einrichtung decken. Das in die zweite Ab-

1) Papierzeit. 1881 p. 336.

theilung geflossene Wasser wird in einen anderen grossen Behälter gepumpt, wo die noch darin schwimmenden leichteren Stoffe Zeit finden, sich abzusetzen, und dann in ein grosses Filter abgelassen, dessen Boden aus einer 0,3 Meter dicken Lage feiner Asche besteht, woraus es völlig klar wieder in den Fluss gelangt. Etwas unterhalb jedes Filters und Behälters befindet sich ein Schmutzfilter, dessen Boden wieder aus feiner Asche besteht und welches nur zur Ablagerung der den Filtern und Behältern entnommenen Niederschläge dient, bis diese fest genug sind, um weggebracht zu werden.

Schädlichkeit des Wassers aus Flachsrösten. Nach E. Reichardt[1]) ist die Ursache des bekanntlich oft massenhaften Absterbens der Fische in dem durch Flachsrösten verunreinigten Wasser in dem Mangel an Sauerstoff zu suchen.

Die Spiritusbrennerei von H. Helbig in Wansbeck leitet ihre täglich 80 Kubikm. betragenden Abwässer auf eine etwa 1000 Meter entfernte Rieselfeldanlage. Letztere ist von einer lehmig-sandigen Bodenbeschaffenheit und drainirt; gebaut werden auf derselben theils Halmfrüchte, theils Gemüse, theils Früchte und Gräser. Am einträglichsten hat sich die Himbeerkultur erwiesen, nächstdem die Kultur der Korbweide. Das Verfahren bewährt sich aufs Beste[2]).

Zur Reinigung der aus Zuckerfabriken, städtischen Kanälen u. dgl. stammenden Wässer will B. Röber in Dresden (*D. R. P. Nr. 15,392) diese mit einer Mischung von 50 Kilogrm. frisch gebranntem Kalk und 2,5 bis 4 Kilogrm. Steinkohlentheer, unter Umständen unter Hinzufügung von 10 Kilogrm. Chlormagnesium ausfällen. — Die Behauptung, dass der Dungwerth des erzielten Niederschlages die Kosten decke, ist selbstverständlich falsch, ebenso wenig ist eine befriedigende Reinigung derartiger Abwässer mit dieser Mischung zu erreichen, welche übrigens längst als Süvern'sche Masse bekannt ist[3]).

Versuche von H. Bodenbender[4]) über die Reinigung der Abwässer aus Zuckerfabriken (vgl. Jahresb. 1880 S. 741) ergaben, dass der unzersetzte Zucker bei Gegenwart von etwas Aetzkalk viel leichter durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird als die sich bei der fauligen Gährung aus dem Zucker bildende Milchsäure, Buttersäure u. dgl. Demnach sollte die sogenannte Gährung der Knochenkohle behufs deren Wiederbelebung unterbleiben und an deren Stelle ein Auskochen und Abspülen mit Wasser treten, wie solches thatsächlich in sehr vielen Fabriken mit bestem Erfolge geschieht. Ferner wäre darauf zu achten, dass die von den Rübenwäschen, der Diffusion, den Filterpressen abfliessenden wie überhaupt die sämmtlichen Wasser, welche organische Stoffe und darunter hervorragend Zucker enthalten, nur kurze Zeit in den Absatzgruben verweilen, damit alle Gährungs- und Fäulnissprocesse

1) Archiv der Pharm. 219 p. 46.
2) Industrieblätter 1881 p. 309.
3) Vergl. F. Fischer, Die menschlichen Abfallstoffe p. 125.
4) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1881 p. *479.

möglichst vermieden werden. Das beste Mittel zur Reinigung dieser Abflüsse aus Zuckerfabriken ist die richtig ausgeführte Berieselung geeigneter Ackerflächen. Wo diese nicht ausführbar ist, sollte das sogenannte Fallwasser, welches Spuren von Ammoniak und Zucker enthält und etwa 50° warm ist über ein Gradirwerk geleitet werden, worauf man es ohne Schaden in den Fluss ablassen kann. Das Wasser aus der Rübenwäsche, der Saftstation, der Knochenkohlewäsche und sonstiges Spül- und Tagewasser, wird gemeinschaftlich durch einige kleine Absatzbehälter geleitet. Von hier gelangt es in eine Grube, welche durch einen Lattenrost derart geschlossen ist, dass das Wasser von unten durch denselben aufsteigen muss, so dass die aufschwimmenden Theile zurückgehalten werden, worauf das Wasser noch zwei Behälter mit Reisern und Koks durchfliessen muss. Das so geklärte Wasser wird nun mit Kalkmilch in geringem Ueberschuss versetzt, absitzen gelassen, durch einige mit Koks gefüllte Behälter geführt und schliesslich auf ein Gradirwerk gepumpt. Nachfolgende Tabelle zeigt den Gehalt in 1 Liter des Fallwassers und des Külwassers aus der Elution (I), der übrigen genannten gemischten Wässer vor der Kalkbehandlung (II) und beider Wässer gemischt vom Gradirwerk (III):

	I Milligrm.	II Milligrm.	III Milligrm.
Gesammt-Rückstand	303,0	795,0	310,0
Unorganische Stoffe	207,0	425,0	106,0
Kieselsäure	18,5	17,5	15,5
Kalk	93,5	587,4	68,9
Eisenoxyd und Thonerde	3,0	3,0	3,0
Schwefelsäure	34,0	42,2	32,6
Chlor	69,6	67,7	67,2
Alkalien als Chloralkalien gew. . .	150,0	207,5	130,0
Magnesia	12,6	13,3	15,5
Organische Stoffe	96,0	370,0	106,0

Nachfolgende Zusammenstellung zeigt den Gehalt von Wasser, welches dem Ilseflusse oberhalb der Zuckerfabrik Wasserleben entnommen war (I), von Wasser (II) welches dem Flusse entnommen war, nachdem demselben die gereinigten Abwässer der Fabrik zugeführt und das vermischte Wasser $^1/_2$ Stunde geflossen war und von Wasser (III) unterhalb der Zuckerfabrik Osterwieck der Ilse entnommen.

	I.	II.	III.
Suspendirte Stoffe	30,9	21,1	21,2
Im filtrirten Wasser:			
Mineralische Stoffe	105,2	105,6	130,3
darin Kalk (CaO)	41,5	26,4	54,6
Glühverlust	35,6	15,0	35,0
Organische Stoffe, bestimmt durch übermangansaures Kali . .	168,6	184,0	192,2
Ammoniak	Spur	Spur	Spur
Salpetrigsäure	Spur	Spur	gering
Salpetersäure	0	0	0
Gesammt-Stickstoff	0,65	1,54	1,83

Alle Wässer waren geruchlos und entwickelten auch nach 8tägigem Stehen in einem warmen Raum keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff u. dgl.

Zur Verwerthung der Melassenschlempe, Elutionslauge und Osmosewässer werden dieselben nach M. Baswitz in Halle (D. R. P. Nr. 15,751) auf 1,35 bis 1,39 spec. Gewicht eingedampft. Die Lauge lässt man tropfenweise in rothglühende Retorten fliessen, leitet die entwickelten Dämpfe zunächst durch neben den Retorten liegende Röhren, um sie möglichst völlig zu vergasen und dann durch einen Kühler. Die erhaltene Flüssigkeit wird in bekannter Weise auf Ammoniak und Methylalkohol verarbeitet, das nicht verdichtete Gas in die Feuerung geleitet.

Nach den Angaben von Vincent[1]) wird in der Fabrik von Tilloy, Delaune u. Comp. in Courrieres die Melassenschlempe durch Abdampfen concentrirt, dann aus gusseisernen Retorten destillirt und die erhaltene Kohle in bekannter Weise auf Potasche verarbeitet. Die entwickelten Gase werden durch einen Kühler geleitet, die nicht verdichteten unter den Feuerrost. 100 Kilogrm. Schlempe geben etwa 30 Kubikm. Gas. Die verdichtete Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure neutralisirt, Methylalkohol und Essigsäurenitril abdestillirt und die zurückbleibende Lauge zur Krystallisation verdampft. Die täglich verarbeiteten 98,000 Kilogrm. Melasse geben 250 Hektoliter 90procentigen Alkohol und 400,000 Kilogrm. Schlempe. Diese lieferte 10,000 Kilogrm. Kalisalz, 1600 Kilogrm. schwefelsaures Ammonium, 1000 Kilogrm. Methylalkohol, 1800 Kilogrm. concentrirte Trimethylaminsalzlösung und 4000 Kilogrm. Theer. Die bei der Ammoniumsulfatherstellung erhaltenen Mutterlaugen enthalten die Trimethylaminsalze, bei Verwendung sehr concentrirter Schlempe auch Dimethylamin und Monomethylamin. Sie werden durch Kalk zersetzt, die Amine in Salzsäure aufgefangen und zur Krystallisation verdampft. Wird nun das salzsaure Trimethylamin auf etwa 285° erhitzt, so zerfällt es in Chlormethyl, salzsaures Monomethylamin und Trimethylamin: $3\,N(CH_3)_3HCl = 2N(CH_3)_3 + 2CH_3Cl + N.CH_3.H_2.HCl$. Letzteres zerfällt bei etwa 305° in Chlormethyl und Ammoniak. Den Gasen wird durch Säure haltiges Wasser Ammoniak entzogen, das Chlormethyl getrocknet und durch Druck verflüssigt. Es hat bei 25° eine Spannung von 4,62, bei 30° von 5,5 Atmosphären. Es giebt mit Chlor über heisse Knochenkohle geleitet Chloroform (Jahresb. 1880 S. 420), soll aber namentlich zur Herstellung von Eis verwendet werden.

Zur Verarbeitung Stickstoff haltiger organischer Stoffe. Nach Th. Richters in Breslau (D. R. P. Nr. 13,594) werden Lederabfälle, Haare, Blut, Tuchabfälle u. dgl. mit einer Lösung von Potasche getränkt, getrocknet und in verschlossenen Gefässen ge-

1) Monit. scientif. 25 p. 1051; vergl. Jahresbericht 1877 p. 376; 1878 p. 544; 1879 p. 497; 1880 p. 420.

glüht. Ammoniak, Leuchtgas und Theer werden in bekannter Weise gesondert aufgefangen und verwerthet; der Rückstand wird unter Zusatz von Eisen ausgelaugt, um durch Abdampfen Blutlaugensalz zu gewinnen. Die nach dem Auskrystallisiren des Ferrocyankaliums bleibende Lauge, welche vorwiegend kohlensaures und ätzendes Kali enthält, wird wieder zum Tränken Stickstoff haltiger Abfälle verwendet; doch muss beim Trocknen das kaustische Kali mit Kohlensäure gesättigt werden.

Die Frage ob der Stickstoff in Düngemitteln aus gut verarbeiteten thierischen Abfällen den gleichen Düngungswerth wie Stickstoff aus schwefelsaurem Ammonium und Chilisalpeter haben, beantwortet Albert[1]) dahin, dass unmöglich ein fester Anhalt gefunden werden kann, weil stets vorkommen wird, dass bei verschiedenen Kulturen und Böden der gut verarbeitete thierische Stickstoffdünger besser bezw. schlechter als Ammoniak und Salpeterdünger zu wirken vermag, wie viele Beispiele beweisen. Ihm hat eine viele Jahre lange, auf allen Bodenarten stattgefundene Verwendung der in Schwefelsäure aufgelösten und dann mit Phosphat gemischten Stickstoffdünger die Ueberzeugung gegeben, dass sie in allen Bodenarten gleich und sicher, in vielen besser und sicherer wirkten, als die nachher an ihre Stelle eingeführten Ammoniaksuperphosphate.

A. Morgen[2]) findet durch vergleichende Versuche mit Hornmehl und Ledermehl, dass das Ledermehl in Folge seiner grösseren Widerstandsfähigkeit gegen die Fäulniss und der dadurch bedingten langsameren und unvollständigeren Zersetzbarkeit, als Düngmittel geringwerthiger ist als Hornmehl. — A. Petermann[3]) hat bei Düngungsversuchen mit Ledermehl wenig günstige Resultate erzielt.

Zur Herstellung eines an Kieselsäure reichen Düngers will C. Niese in Hamburg (D. R. P. Nr. 15,028) ein Gemisch von gebranntem Kalk mit 50 Proc. phosphorsaurem Kalk so lange mit Natronwasserglas besprengen, bis der Kalk zu Pulver zerfällt. Dann sollen noch Gyps, Chlormagnesium und 6 bis 12 Proc. Kali hinzugesetzt werden. — J. Duke in Ploins Totnes (D. R. P. Nr. 13,143) will Kanalflüssigkeit, Urin u. dgl. durch ein Gemisch filtriren von 350 Kilogrm. der Silicate von Kalk, Kali, Natron, Thonerde und Magnesia in gelatinöser Form, 350 Kilogrm. Superphosphat und 70 Kilogrm. Torfkohle oder Torf. — F. Petri in Berlin (D. R. P. Nr. 16,978) will Eisenvitriol unter Zusatz von Koksabfällen auf Kollergängen mahlen und das erhaltene Pulver mit in Alkohol gelöstem Nitrobenzol mischen. Unter weiterem Zusatz von Rohchloroform und Torfgruss soll die mit menschlichen Excrementen gemischte Masse gut durchgearbeitet und zu Ziegeln geformt werden. Abwässer aller Art werden durch Gruben geleitet, welche mit dem Gemisch gefüllt sind. (Der Vorschlag ist kaum neu, sicher aber nicht empfehlenswerth.) — E. Koch in Paris (D. R. P.

1) Chem. Industrie 1881 p. 189.
2) Landwirthschaftl. Versuchsst. 26 p. 51.
3) Bullet. stat. agric. Gembloux 1881 Nr. 23.

...a 70° erhitzten Theer mit 70 Proc. Kalkpulver ... Düngungszwecken verwenden. (Der Erfolg dieser ...warten.)

...hat von den Vereinigten chemischen Fabriken zu ...gene Düngsalze untersucht und zwar: Probe I ...dünger Nr. 3, Probe II dreifach concentrirtes Kalisalz ... fünffach concentrirtes Kalisalz Nr. 5, Probe IV ge...sulfat Nr. 7 und Probe V gereinigtes Kaliummagnesium-

Probe	I	II	III	IV	V
[illegible]	3,12	3.80	2,08	0,70	4,52
[illegible]	4,25	5,72	0,42	0,75	1,70
...s Calcium	0,69	1,38	0,25	0,62	0,58
...ium	1,15	2,40	0,25	—	—
...res Magnesium	12,35	8,02	0,20	0,38	36,28
...res Kalium	23,15	—	—	97,20	53,17
...um	22,95	52,38	82,57	0,35	0,23
...rium	32,34	26,30	14,23	—	3,52
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Zu Tabor ausgeführte Versuche mit Chlorkalium und schwefel...m Kalium zeigten, dass beide Salze das Wachsthum der Rübe be...stigen. Das Chlorid giebt eine grössere Ernte und wirkt gleich...iger als das Sulfat, während die Qualität nach dem Sulfat besser ist ... nach Anwendung von Chlorid (vgl. S. 209).

Nach Versuchen von Tuxen[2]) über die Wirkung der Alka...en im Erdboden vermindern der Chilisalpeter und das Kochsalz die Fähigkeit der Erde, Ammoniak und Kali aufzunehmen, sie vergrössern aber das Vermögen derselben, Phosphorsäure (S. 328) aufzunehmen. Kalisalze vermögen dieses dem Ammoniak und der Phosphorsäure gegenüber in einem höheren Grade. Chilisalpeter und Kochsalz lösen das in der Ackererde gebundene Kali und die Phosphorsäure in grösserer Menge als Wasser allein. Die Theorie Grandeau's[3]) über die Fruchtbarkeit des Bodens konnte Tuxen nicht bestätigen (vgl. Jahresb. 1880 S. 364).

Versuche über die Fixirung des atmosphärischen Stickstoffes durch die Ackererde von Th. Schlösing[4]) zeigten, dass eine solche nicht stattfindet.

Maikäferasche. Nach F. Farsky[5]) geben Maikäfer 4,24 Proc. Asche von folgender Zusammensetzung:

1) Listy chem. 5 p. 319 und 337.
2) Landwirthsch. Versuchsstat. 27 p. 107 und 114.
3) Dingl. Journ. 238 p. 263.
4) Annal. de chim. et de phys. 24 p. 284.
5) Chem. Centralbl. 1881 p. 651.

Kali	10,74
Natron	3,39
Kalk	13,41
Magnesia	11,33
Eisenoxyd	6,48
Phosphorsäure	42,09
Schwefelsäure	11,12
Chlor	0,38
Kieselsäure	1,80
	100,74

Aborte mit sogenannter selbstthätiger Desinfection (vgl. Jahresb. 1880 S. 741) wurden angegeben von B. Röber in Dresden (*D. R. P. 15,952), — W. Mahlow in Berlin (*D. R. P. Nr. 12,502), — H. Klemann in Kattowitz (*D. R. P. Nr. 16,216) und L. Meyerding in Braunschweig (*D. R. P. Nr. 15,830), — F. A. Tippner in Dresden (*D. R. P. Nr. 16,213) beschreibt einen Apparat um Gruben mittels gering gespannter Wasserdämpfe derart zu desinficiren, dass sich die Dämpfe in der Grube mit den Grubengasen mischen, einen Theil derselben bei ihrer Condensation aufnehmen, und den Rest durch ein Druckrohr abführen. — Um die bei der Entleerung von Latrinen oder bei der Verarbeitung der Excremente zu Dünger entwickelten Gase zu zerstören, will sie E. Ohl in Strassburg (*D. R. P. Nr. 13,192) durch eine Glaskugel strömen lassen, in welcher zwischen zwei Kohlenspitzen ein elektrischer Strom hindurch geleitet wird.

F. Fischer[1]) giebt eine Uebersicht der neueren Erfahrungen über die Art und Menge der menschlichen Abfallstoffe und bespricht die Forderungen der öffentlichen Gesundheitspflege bez. der menschlichen Abgänge, die Sammlung der menschlichen Abgänge in Gruben und in beweglichen Behältern nebst Poudrettefabrikation. Ferner das pneumatische System von Liernur, die Kanalisation, das Schwemmsystem, die Verunreinigung der Flüsse und die Mittel dagegen und schliesslich die Verwerthung der Kanalwässer.

Desinfection. G. Marpmann[2]) giebt einen Ueberblick der Fortschritte der Bakterienforschung. — Nach Versuchen von F. Hatton[3]) wirken Kohlenoxyd, Leuchtgas, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Stickoxyd nicht schädlich auf die Bakterien, Cyan wenig. — Peyrusson[4]) empfiehlt zu Desinfectionszwecken die Dämpfe von Salpeteräther, — H. Suilliot[5]) zur Desinfection der Luft nitrose Gase, welche er nach dem Vorschlag von Girard und Papst[6]) durch Einwirkung von feuchter Luft auf Bleikammerkrystalle, die in Schwefelsäure gelöst sind, entwickelt. Die zu der-

1) Die menschlichen Abfallstoffe (Braunschweig, Vieweg und Sohn).
2) Archiv der Pharm. 218 p. 31.
3) Chemic. News 43 p. 112.
4) Compt. rend. 93 p. 442.
5) Bullet. de la Soc. chim. 35 p. 356.
6) Bullet. de la Soc. chim. 35 p. 98.

inficirende Luft aus Aborten, Poudrettefabriken u. dgl. wird direkt durch eine mit obiger Lösung befeuchtete Koksschicht geleitet.

R. Neale in London (*D. R. P. Nr. 12,399) will zur Reinigung der Luft in Eisenbahn-Tunneln, Hospitälern, Kirchen, Fabriken, Theatern, Bergwerken, Schiffen oder Taucherglocken dieselbe mit verschiedenen Chemikalien, namentlich Kalk, Chlorkalk, Blei, Chlorblei, essigsaurem Kalium, Essigsäure, Jod, Mangan (wohl Braunstein), Sauerstoff oder sonstigen Stoffen, behandeln. Um das Kohlenoxyd zu beseitigen, soll dasselbe zunächst durch Gasflammen, Platinschwämme oder mittels elektrischer Ströme glühend gemachter Kohlenspitzen zu Kohlensäure verbrannt und dann mit kaustischen Alkalien oder Kalk absorbirt werden. — Nach H. A. Fleuss in London (D. R. P. Nr. 16,343) wird die ausgeathmete Luft durch eine biegsame, mit einem vom Munde weg sich öffnenden Ventile versehene Röhre in ein Gefäss geführt, dessen Abtheilungen mit schwammartigem, von Aetzkali bedecktem Kautschuk gefüllt sind, so dass die Luft hier von der Kohlensäure befreit wird. Von hier aus wird die Luft durch eine Rückkehrröhre, in welcher ein nach dem Munde zu sich öffnendes Ventil angebracht ist, in die das Gesicht von der umgebenden Luft abschliessende Maske zurückgeführt, nachdem ihr die erforderliche, durch Ventil zu regulirende Menge Sauerstoff aus einem dieses Gas in verdichtetem Zustande enthaltenden Cylinder beigemischt ist. Um die Athmung zu erleichtern, ist in die Rückkehrröhre ein luftdichter biegsamer Sack eingeschaltet, welcher als Luftbehälter dient, sich beim Einathmen zusammenzieht, unter dem Druck der ausgeathmeten Luft sich aufbläht und mit der zum Athmen geeigneten Luft sich anfüllt.

Aus den Versuchen von J. Donath[1]) ergiebt sich, dass das Chinolin (S. 413) antiseptische, antizymotische und antipyretische Eigenschaften besitzt. Es verhindert in 0,2procentiger Lösung die Fäulniss des Harnes, des Leimes, die Milchsäuregährung; in 0,4procentiger Lösung hemmt es die Fäulniss des Blutes vollständig und verzögert in hohem Grade die Gerinnung der Milch; endlich vernichtet es in 1procentiger Lösung die Gerinnungsfähigkeit des Blutes, ist aber wenig wirksam auf Hefezellen. — Das als Ersatz der Chinaalkaloide von Hofmann und Schötensack in Ludwigshaven in den Handel gebrachte weinsaure Chinolin entspricht nach G. Friese[2]) der Formel $3C_9H_7N . 4C_4H_6O_6$, das für gleiche Zwecke bestimmte salicylsaure Chinolin der Formel $C_9H_7N . C_7H_6O_3$. Zur Erkennung des Chinolins eignet sich besonders das schwerlösliche, schön krystallisirende Chromat.

Zur Herstellung von antiseptischen Verbänden, namentlich für Katgut empfiehlt Kocher[3]) die Verwendung von Wachholderöl. — Mit einer Lösung von Phenol in Spiritus getränkte Jute hat sich

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 178 und 1769.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 2806.
3) Deutsche med. Zeit. 1881 p. 387.

für Verbandzwecke bewährt[1]). — Um in Verbandstoffen das Phenol zu bestimmen bringt man nach P. Giacosa[2]) eine gewogene Menge in ein Rohr, durch welches man einen durch Salzsäure schwach angesäuerten Strom Wasserdampf leitet, worauf man im Destillat das Phenol mit Bromwasser titrirt, indem man von demselben so lange zu 20 Kubikcentim. Bromwasser von bekanntem Gehalt fliessen lässt, bis eine filtrirte Probe Jodstärkekleister nicht mehr bläut. — C. Seubert[3]) verfährt in derselben Weise, während nach E. Geissler[4]) das von Koppeschaar[5]) angegebene Verfahren vorzuziehen ist.

Das unter dem Namen Collat in den Handel gebrachte Desinfectionsmittel ist nach Schubardt[6]) Sand mit Eisenvitriol, das Succat genannte Desinfectionsmittel lediglich rohe Carbolsäure.

Nach Versuchen von L. Heydenreich und F. Beilstein[7]) genügen selbst 15 Proc. Eisenvitriol nicht, um in faulenden Flüssigkeiten bei 11tägiger Einwirkung alle Bacterien zu tödten. Die Mikroorganismen werden dadurch zwar regungslos, leben aber in Nährlösungen wieder auf. Durch einen Zusatz von 7 Proc. Thonerdesulfat erreicht man nach 7 Tagen eine völlige Desinfection, bei 4 Proc. werden die Fäulnissbacterien in derselben Zeit getödtet, nur nicht Bacillus subtilis. Faulende Fäcalien verlieren ihren übeln Geruch am vollständigsten durch Phenol, anscheinend durch Bildung von Verbindungen mit dem Skatol. Die Verfasser empfehlen demnach als bestes Desinfectionsmittel rohes schwefelsaures Aluminium mit Phenol. Vor Kalk haltigen Mitteln wird gewarnt. — Auf die minder wichtigen diesbezüglichen Versuche von W. M. Hamlet[8]) und N. J. de la Croix[9]) mag verwiesen werden.

C. Flügge[10]) giebt eine Anleitung zur Anstellung hygienischer Untersuchungen.

Holzconservirung.

Zur Conservirung von Holz wird wieder empfohlen dasselbe in Kalkmilch zu legen[11]). — Nach Thelu[12]) giebt bei Eichenholz, Kiefer und Hainbuche die Tränkung mit Eisenvitriol, bei Buche aber die Behandlung mit Kalkmilch die besten Resultate.

1) Pharm. Centralh. 1881 p. 236.
2) Zeitschrift für physiol. Chemie 6 p. 43.
3) Archiv der Pharm. 18 p. 321.
4) Pharm. Centralh. 1881 p. 357.
5) Zeitschrift für analyt. Chemie 1876 p. 233.
6) Industrieblätter 1881 p. 262.
7) Viertelj. für öffentl. Gesundheitspflege 1881 p. 257.
8) Chemic. News 43 p. 175.
9) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 2835.
10) Flügge: Lehrbuch der hygienischen Untersuchungsmethoden.
11) Engineering 31 p. 134.
12) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 328.

Zum Conserviren der Telegraphenstangen u. dgl. mit Kupfervitriol legt De Lafollye[1]) die Bäume horizontal neben einander, indem er die dicken Enden in dem Rande einer geneigten Rinne einbettet, welche dazu bestimmt ist, die etwa entweichende Flüssigkeit zu sammeln. Den Schnittflächen gegenüber wird ein dickes Brett an den Baum geschraubt und zwischen diesem und der Schnittfläche durch Anziehen der Muttern ein starker Kautschukring eingeklemmt, wodurch man eine hinreichend wasserdichte Kammer erhält. In diese Kammer gelangt die Flüssigkeit durch eine an dem Brette angebrachte hölzerne Rohrleitung, welche durch eine Kautschukröhre von geringem Durchmesser aber hinreichender Wanddicke, um den Druck von 1 Atm. auszuhalten, mit einem langen horizontalen Kupferrohre in Verbindung steht; letzteres ist mit der erforderlichen Anzahl von Rohrstutzen versehen und steht selbst mit einem höher gelegenen geräumigen Behälter in Verbindung, dessen Höhe über den zu imprägnirenden Stämmen mit dem Widerstand wechselt, den das Holz dem Eindringen der Kupfervitriollösung entgegensetzt. Man nimmt an, dass diese Höhe 8 Meter nicht übersteigen darf, obgleich ein positiver Nachtheil grösserer Höhen nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen ist. Bei 30- bis 40jährigen Stämmen geht die Imprägnirung langsam vor sich; es sind 8 bis 10 Tage dazu erforderlich, so dass ein für die Zurichtung von täglich 30 Stämmen eingerichteter Holzplatz Raum für 300 in der Behandlung befindliche Stämme haben muss. Ist die Imprägnirung eines Stammes vollendet, so tritt aus dem dünnen Ende mit dem verdrängten Holzsaft eine beträchtliche Menge Flüssigkeit von vermindertem Gehalte und bei harzhaltigen Stämmen eine kleine Menge von Harz und sonstigen organischen Substanzen. Um zu ermitteln, wie sich der die Hölzer durchdringende Kupfervitriol selbst hält, stellte Lafollye vergleichende Analysen mit frisch zugerichteten, im Dienste und in verschiedenen Stadien der Zersetzung befindlichen Hölzern an. Danach enthalten die frisch behandelten Hölzer eine grosse Menge freien Kupfervitriols. Bei ihrer Verwendung, insbesondere aufrecht in den Boden gestellt, verlieren sie dasselbe nach und nach, ohne sich indessen zu verändern, und man trifft öfters Telegraphenstangen, welche nach langem Gebrauche keine Spur freien Sulfates mehr zeigen und sich dennoch in ausgezeichnetem Zustande befinden. Diese Beobachtung führt zu der Annahme, dass nicht das freie Salz allein das conservirende Element ist, sondern dass die antiseptische Wirkung durch eine gewisse Menge in den Holzzellen gebundenen Kupfervitriols erzeugt wird. Wenn man ein Stück imprägnirten Holzes zu Mehl zerreibt, so lässt sich durch Auswaschen der darin enthaltene freie Kupfervitriol sehr leicht vollständig ausscheiden. Aeschert man alsdann das Mehl ein und behandelt die Asche mit einer Säure, so findet man in der Flüssigkeit eine neue Menge Kupfer. Sucht man aber den Kupfervitriol in einem bereits in Zersetzung begriffenen Holze, so findet man nicht nur

1) Bullet. de la Soc. d'Encourag. 1881 p. 422; Dingl. Journ. 242 p. 441.

keinen freien, sondern es stellt sich auch heraus, dass die Menge des gebundenen sich in dem Maass vermindert, in welchem der Zersetzungsprocess fortschreitet. Was speciell die Telegraphenstangen betrifft, so sind junge Bäume leichter zu imprägniren und halten sich besser als ältere. Eine Anzahl ums Jahr 1850 imprägnirter kleinerer Telegraphenstangen sind z. B. noch heute in Gebrauch, während dicke Stämme schwerlich über ein Dutzend Jahre halten. Auch das letztere ist schon ein sehr gutes Resultat; denn die nämlichen Hölzer dauern unter gleichen übrigen Umständen keine 2 Jahre, wenn sie nicht imprägnirt sind. Die Imprägnirung weicher Hölzer während der Jahreszeit des emporsteigenden Saftes und unmittelbar nach dem Schlagen, ist demnach ein sicheres Mittel der Conservirung. Trockene Hölzer werden in geschlossenen Behältern behandelt, indem man letztere möglichst luftleer macht und dann die Kupfervitriollösung einströmen lässt. Die Flüssigkeit dringt auf diese Weise sehr gut in die Poren des Holzes. Da die Menge des aufgenommenen Salzes um so reichlicher ist, je trockener das Holz, so hält sich dieses so lange, als das Salz nicht durch den Regen herausgewaschen ist.

Guillaume[1]) construirte eine Trocknerei für Eisenbahnschwellen.

Behandlung von Resonanzholz. Nach A. E. R. Wolkenhauer in Stettin (D. R. P. Nr. 12,422) werden die zugeschnittenen Bretter aus Resonanzholz (Abies pectinata) in einem gut schliessenden Kasten aus Zinkblech 24 Stunden lang mit Petroleumäther entharzt und im Schatten getrocknet. Dann kommen die Bretter in eine Lösung von 10 Kilogrm. 95procentigen Spiritus, 1 Kilogrm. hellen, einmal geschmolzenen Glascopal, 600 Grm. Sandarak und 20 Grm. Aloe mit etwa 300 Grm. Glaspulver, letzteres zur Beschleunigung der Lösung. Schliesslich werden noch 30 Grm. Cajeputöl oder Kampher zugesetzt. Nach 2 Tagen werden die Bretter herausgenommen, getrocknet und weiter verarbeitet. — K. A. René[2]) will das Resonanzholz mit ozonisirtem Sauerstoff behandeln.

Conservirung von Holzfussböden. Um Holzfussböden, namentlich Parquetten bei Neubauten, in gutem Zustande zu erhalten und dieselben gegen Werfen zu schützen, bringt F. Nussbaum[3]) eine Isolirschicht von Pergamentpapier zwischen dem Fussboden und dem Unterboden an. Unter dem Blindboden liegen die sogenannten Sauger, d. h. mit gebranntem Chlorkalium, Alaun und Cement gefüllte Pergamentbriefe.

Statistik. Einfuhr und Ausfuhr von Chemikalien in 1880 und 1881 f. Deutschland.

---

1) Public. industr. 26 p. 497; Dingl. Journ. 240 p. *368.
2) Dingl. Journ. 240 p. *445.
3) Mittheilungen des Architekten- und Ingenieur-Vereins in Böhmen 1881 p. 99.

Gegenstände.	Einfuhr in 100 Kilogrm.		Ausfuhr in 100 Kilogrm.	
	1. Januar 1881 bis Ende December 1881	1. Januar 1880 bis Ende December 1880	1. Januar 1881 bis Ende December 1881	1. Januar 1880 bis Ende December 1880
n	55,476	80,039	2,813	2,403
	5,595	7,394	42,975	32,153
t	71,449	72,207	4,113	5,921
extracte	40,113	31,917	3,400	5,113
und Leim	14,393	13,009	25,687	21,323
er	5,295	4,180	25,662	18,305
ohlensaures Natron	4,340	3,661	1,074	1,378
cinirte	90,930	83,783	27,836	23,166
e, auch krystallisirte	145,683	132,614	37,350	32,081
	18,787	15,607	74,084	77,708
	1,148	176	55,783	58,877
k, kohlens., Salmiak u. dgl.	8,205	8,861	7,691	5,144
k, schwefelsaures	346,518	337,828	546	1,231
oluidin	3,844	2,374	7,390	5,824
ben u. and. Theerfarbstoffe	5,089	4,999	26,641	21,405
hwefelsaurer, gepulverter	4,050	5,903	73,634	76,431
, Zinkoxyd	31,104	30,626	123,083	108,223
le	21,678	14,983	1,421	401
e	2,259	2,762	665	713
	347,345	313,988	76,977	69,554
	53,662	63,168	8,796	11,269
	95,577	78,988	16,932	15,204
und Glycerinlauge	54,337	42,384	28,491	23,316
	16,327	12,315	5,394	4,969
vefels. und Chlorkalium	21,457	20,993	750,922	566,895
ohle	251,828	166,563	90,627	40,301
nehl	182,719	146,295	17,842	12,936
ch gemahlen	6,817	7,812	3,155	3,529
eschlemmt und gemahlen	73,873	81,986	76,507	71,909
asser	74,530	66,397	274,639	265,595
chwefels.	13,760	12,549	58,500	81,245
ter	899,498	550,775	9,174	16,889
ialpeter	81,708	72,855	67,639	42,557
	13,537	13,243	75,377	82,818
	89,172	109,481	4,090	4,414
äure	115,423	102,583	81,588	77,307
sphate	204,043	156,003	76,473	65,420
öl und anderes Harzöl	69,024	70,215	16,642	15,939
ller Art	7,832	14,108	48,782	43,818
, trockene und teigartige	11,679	7,095	183	48
	26,436	24,641	1,942	2,466
säure	590	1,049	12,760	9,056
und Gerberlohe	625,116	601,855	46,384	43,305
k und Guttapercha	19,368	19,118	1,286	1,719
er	3,964	3,112	48	45
	120,233	84,089	5,565	6,031

Gegenstände	Einfuhr in 100 Kilogrm.		Ausfuhr in 100 Kilogrm.	
	1. Januar 1881 bis Ende December 1881	1. Januar 1880 bis Ende December 1880	1. Januar 1881 bis Ende December 1881	1. Januar 1880 bis Ende December 1880
Leinöl	314,574	297,444	1,250	1,741
Rüböl, Rapsöl	1,668	4,510	153,942	180,936
Palmöl, festes	88,149	62,789	56,847	27,639
Kokosnussöl, festes	25,166	30,989	3,228	3,712
Schmalz von Schweinen u. Gänsen	385,467	545,987	219	380
Stearin, Palmitin u. dgl.	51,914	32,618	34,186	26,927
Fischspeck, Fischthran	102,618	125,451	2,355	2,383
Talg	94,613	103,436	6,742	7,346
Petroleum	3,648,784	2,665,867	9,440	9,998
Theer	241,562	248,679	114,041	114,218
Pech	26,773	26,568	134,734	105,192
Asphalt (Bergtheer)	140,778	149,710	186,109	164,454
Terpentinharz, Terpentin	456,383	388,774	39,531	17,260
Andere Harze	18,776	38,686	22,588	36,527

VIII. Gruppe.

Chemische Technologie der Brennstoffe.

Wärme- und Lichtmessung.

Mechanisches Wärmeäquivalent. A. Bartoli[1]) treibt durch ein in ein Bunsen'sches Eiscalorimeter gelegtes Capillarrohr Quecksilber. Die dazu nöthige Arbeit wird unmittelbar in eine Reibung umgesetzt, welche selbst wieder an das Calorimeter abgegeben wird. An das Capillarrohr ist nach oben hin ein längeres, gleichfalls mit Quecksilber gefülltes Rohr befestigt, welches den treibenden Druck liefert. Durch besondere Vorsichtsmaassregeln ist dafür gesorgt, dass das Quecksilber in das Capillarrohr mit einer Temperatur von 0° eintritt. Als Mittelwerth erhält der Verfasser aus 12 Bestimmungen 428,40.

Um das Ablesen bei Quecksilberthermometern zu erleichtern, werden nach Bodenheimer und Comp. in Hamburg (*D. R. P. Nr. 13,208) zwei Seiten der äusseren Oberfläche des Thermometers prismatisch geschliffen und ist hinter dem feinen Quecksilberrohr ein Milchglasstreif eingeschmolzen. Sieht man nun auf die abgerundete Kante des Prismas, so erscheint der Quecksilberfaden bedeutend erbreitert.

Die Berechnung der Kaliberfehler eines Thermometerrohres bespricht A. Handl[2]). Derselbe erörtert ferner die Theorie des Quecksilberthermometers und zeigt, dass die Temperaturangabe desselben wesentlich von der Volumsänderung des Glases abhängig ist und dass man von vorn herein gar nicht erwarten darf von Thermometern aus verschiedenen Glassorten übereinstimmende Angaben zu erhalten. — L. W. Andrews[3]) beschreibt ein, dem Jolly'schen[4]) ähnliches Luftthermometer.

Das Photometer von D. Coglievina in Wien (*D. R. P. Nr. 12,005) unterscheidet sich von den bisher verwendeten Photometern

1) Dingl. Journ. 241 p. 157 und *188.
2) Carl's Repert. 1881 p. 295 und 300.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. *2116.
4) F. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe p. *36.

hauptsächlich darin, dass dasselbe keine Normalflamme erfordert, sondern sich diese Einheit selbst schafft. Dies wird dadurch erreicht, dass zwei Lichtstrahlen einer und derselben Quelle in unter einander verschiedenen, aber ganz bestimmten Entfernungen aufgefangen werden und dass hierauf die Intensität des kürzeren Lichtstrahles durch jene des auf eine bestimmte Länge gebrachten längeren Lichtstrahles gemessen wird. Die zwei verschiebbaren Kammern A_1 und A_2 (Fig. 219 bis 221) dienen zur Aufnahme der Lichtquellen L_1 und L_2, deren Träger T es ermöglichen, jede der beiden Lichtquellen in eine ganz bestimmte Aufstellungshöhe zu bringen. Jeder dieser Träger erhält einen Regulirhahn R, der mittels einer Mikrometerschraube im Kreise gedreht werden kann. Von den Sammellinsen l werden je zwei in jeder der beiden genannten Kammern in der Höhe der Lichtquelle befestigt. Dieselben können biconvex oder auch planconvex sein; ihre Brennweite ist der Entfernung von der Lichtquelle gleich. Eine Reihe von z. B. 11 rechtwinkligen gleichschenkligen Glasprismen P_1 bis P_{11} dienen zur Weiterleitung der von der Lichtquelle ausgehenden Strahlen. Die drei Prismen P_1, P_2 und P_{10} sind mittels der entsprechenden, durch den Photometerkasten gehenden Griffe G_1 bis G_3 im Kreise drehbar; die übrigen sind fest. Eine Kugel n aus Phosphor oder auch einem anderen Stoff dient zur Bestimmung der Länge des Normallichtstrahles und kann entweder in einer Kammer H untergebracht, oder auch frei aufgehängt sein, muss aber in beiden Fällen eine feste Lage haben. Eine opale, von K_1 bis K_2 verschiebbare Kugel dient zur Aufnahme der beiderseitigen Beleuchtung L_1 und L_2 und ersetzt demnach den bisher hierzu verwendeten Photometerschirm. Die Planspiegel S_1 und S_3 dienen zur Beobachtung der Normalhöhe der Lichtquellen L_1 und L_2, ferner S_2 zur Wahrnehmung der Beleuchtung der Kugel n, endlich S_4 und S_5 zur Wahrnehmung jener der Kugel in den beiden Lagen K_1 und K_2. Diese Spiegel entsprechen den Schau-

Fig. 219.

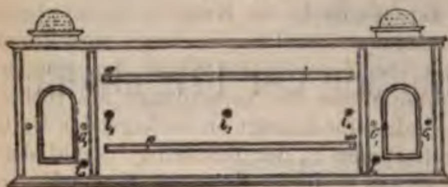
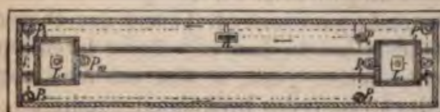


Fig. 220.



Fig. 221.



löchern l_1 bis l_5; durch passende Anordnung von Hilfsspiegeln kann man diese 5 Schaulöcher durch ein einziges Loch ersetzen. Ein viereckiger Kasten nimmt alle genannten Bestandtheile auf, und bildet die Dunkelkammer. An demselben ist eine aus zwei Theilen bestehende Scale angebracht, wovon der obere Theil die Theilung von 1 bis 10, der untere von 10 bis 100 trägt, oder auch umgekehrt. Die Handhabung dieses Apparates ist nun folgende: Nachdem die Lichtquelle L_1 auf die vorgeschriebene Höhe eingestellt wurde, was durch das Schauloch l_1 beobachtet werden kann, wird der von derselben durch die Linse l und die Prismen P_2 bis P_8 rechtseitig ausgehende Lichtstrahl mittels des Hahnes R so regulirt, dass er die Oberfläche der Kugel n nur an einem Punkte berührt. Bei der Anwendung einer Phosphorkugel wird dieser Punkt in dem Spiegel S_2 dunkel, bei einer opalen Kugel dagegen beleuchtet erscheinen. Ist auf diese Weise die Normallänge des rechtsseitigen Lichtstrahles erreicht — dieselbe beträgt im vorliegenden Falle 8,6935 Meter —, so wird durch P_1 und P_9 der linksseitige Strahl derselben Quelle L_1 auf einer Länge von 0,86935 Meter zur Kugel K_1 geleitet. Die betreffende Beleuchtung dieser durch das Schauloch l_4 wahrnehmbaren Kugel wird mit 1° Lichtintensität bezeichnet. Wird nun nach A_2 eine zweite Lichtquelle L_2 gebracht und liefert dieselbe in ihrer unveränderten Lage in dem Spiegel S_4 einen beleuchteten Halbkreis, der mit dem von L_1 aus beleuchteten Halbkreis sich zu einem ganzen Kreise von gleichmässiger Beleuchtung vereinigt, so entspricht L_2 einer Intensität von 10°, weil die Entfernung dieser Lichtquelle L_2 von K_1 die Länge von 2,7491455 Meter beträgt. Ist aber L_2 schwächer als 10°, so wird die Kammer A_2 nach rechts entsprechend verschoben; ist dagegen L_2 stärker als 10°, so wird zunächst bei unveränderter Lage von K_1 diese Lichtquelle L_2 durch den Regulirhahn auf 10° gebracht, hierauf K_1 in die Lage K_2 verschoben, L_1 ganz aufgedreht und nun ebenso mit L_2 verglichen bezieh. auf 100° gebracht und mit dieser Intensität jene von L_2 ermittelt. Die beiden Scalen genügen also zur Ablesung jeder beliebigen Intensität. Bei der Messung des direkten oder indirekten Sonnenlichtes tritt an Stelle des Regulirhahnes R eine in der Vorderwand des Kastens angebrachte Oeffnung, welche mittels eines mit einer Theilung versehenen Schiebers regulirt werden kann. Der Apparat hat in seiner praktischen Ausführung einige Vereinfachungen erhalten, indem man statt der Phosphorkugel n einen Planspiegel einsetzte, die Anzahl der Glasprismen von 7 auf 4 und die Länge des Normallichtstrahles von 8 auf 3 Meter verminderte. Die Linsen l_1 bis l_3 wurden beseitigt und deshalb die Kugel K_1 durch ein undurchsichtiges Prisma ersetzt. Der Apparat kostet bei F. Schweickhart u. Comp. in Wien 800 fl. ö. W.

H. Krüss[1]) bestätigt durch Rechnung die Richtigkeit der Beobachtung von Rüdorff, dass beim Bunsen'schen Photometer bei gleicher Beleuchtung des Papierschirms von beiden Seiten der Fett-

---

1) Verhandl. des naturwiss. Vereins in Hamburg 1880 p. 71.

fleck beiderseits dunkler erscheint, als das nicht gefettete Papier. Weiter zeigt Krüss, dass das richtige Intensitätsverhältniss zweier Lichtquellen zu einander gleich ist dem geometrischen Mittel aus denjenigen Intensitätsverhältnissen, welche den beiden Stellungen entsprechen, in denen der Fettfleck links und rechts verschwindet. Dieses Resultat für ein Photometer mit beiderseits verschiebbaren Lichtquellen stimmt überein mit dem von Rüdorff für ein Photometer mit fixirter Normalbelichtung aufgestellten Satze (vgl. Jahresb. 1880 S. 916).

F. H. Haenlein in Leipzig (*D. R. P. Nr. 13,216) verwendet einen geschlossenen Kasten mit Schauloch und einem aus einer Milchglasscheibe mit schwarzen Strich in der Mitte bestehenden Einfallglas. Im Kasten sind zwei prismatische Glasbehälter verschiebbar angeordnet, welche mit Flüssigkeiten von verschiedener Lichtabsorptionsfähigkeit gefüllt sind. Bei den Messungen wird die schwächste Erkennung des schwarzen Striches als Einheit genommen. Ist eine stärkere Lichtquelle vorhanden, so müssen, um diese schwächste Markirung des Striches zu erreichen, die Glasprismen einander genähert werden, so dass die Flüssigkeitsschicht verstärkt wird. Diese Verschiebung der Prismen wird auf eine Scala übertragen, an welcher dann die Lichtstärke direkt abgelesen werden kann. Dasselbe Resultat erreicht man auch noch dadurch, dass man die Flüssigkeit zwischen Schauloch und Einfallglas durch Zusammendrücken oder Ausdehnen eines elastischen Flüssigkeitsbehälters vergrössert oder verkleinert.

An Stelle der Vereins-Normalkerze empfiehlt Eitner[1]) die Verwendung einer mit Benzoldampf gespeisten Flamme. — Versuche einer von Board of Trade in London niedergesetzten Commission [2]) bestätigen, dass schon geringe Verschiedenheiten in der Beschaffenheit des Kerzenmaterials oder des Dochtes erhebliche Abweichungen in dem Lichtwerth der Flamme verursachen. So zeigten z. B. zwei von demselben Fabrikanten gelieferte Walrathkerzen einen Unterschied im durchschnittlichen Lichtwerth von 5 bis 6 Proc. Bei 115 Messungen fanden die Beobachter eine grösste Abweichung von 22,7 Proc. zwischen zwei Kerzenpaaren; einer Gasprobe würde also eine Leuchtkraft von etwa 12,4 oder 16 Kerzen zuerkannt werden, je nachdem mit der einen oder der anderen Kerze nach den Vorschriften der englischen Bill photometrirt worden wäre. Ein lehrreiches Beispiel für den Einfluss des Beobachters auf das Resultat der photometrischen Untersuchung giebt ferner folgender im Bericht mitgetheilter Versuch: Vier mit der officiellen Controle der Leuchtkraft betraute Inspectoren untersuchten an demselben Tag eine besonders aufbewahrte Gasprobe, sie benutzten das gleiche Photometer und Kerzen von demselben Packet, welche eine nicht gewöhnliche Gleichförmigkeit besassen. Die photometrischen Messungen dieser Beobachter ergaben eine Abweichung von 2,9 Kerzen oder 17,7 Proc. (Anscheinend ist

---

urn. für Gasbeleuchtung 1881 p. 722.
urn. für Gasbeleuchtung 1881 p. 817.

hierbei die Höhe der Flammen nicht berücksichtigt.) Die Walrathöllampe von Keates hat einen runden Docht und soll bei einer zwei Zoll hohen Flamme eine Leuchtkraft von 16 engl. Kerzen geben. Die Lampe zeigte bei den Versuchen eine bemerkenswerthe Constanz, abgesehen von plötzlichen Aenderungen in der Leuchtkraft, welche von dem Docht herrührten. Die Commission spricht bei dieser Gelegenheit ihre principiellen Bedenken gegen ein Normallicht aus, welches von der Wirkung eines Dochtes abhängig sei und verdammt damit gleichzeitig auch die französische Carcellampe. Das Urtheil der englischen Commission über die Verwendbarkeit des von Methven vorgeschlagenen Normallichtes (Jahresb. 1880 S. 914) kommt mit dem seiner Zeit von der Kerzencommission des deutschen Vereins abgegebenen im Wesentlichen überein. Auf Grund vergleichender Versuche spricht sich der englische Bericht dahin aus, dass die Methven-Lampe in ihrer gegenwärtigen Form bei verschiedenen Gasqualitäten kein so constantes Licht liefere, wie es für eine Normalflamme unbedingt nothwendig sei, und dass namentlich die Behauptung des Erfinders unrichtig sei, dass Gas von 15 und 35 Kerzen dieselbe Lichtmenge durch den Schlitz sende. Daneben hebt der Bericht aber die grosse Einfachheit und Bequemlichkeit des Verfahrens hervor, wenn es sich nur darum handelt Gas zu vergleichen, welches eine zwischen 16 und 18 Kerzen liegende Leuchtkraft besitzt. Auf Veranlassung der Commission hat Methven an seiner Lampe auch einige Veränderungen angebracht, welche die Angaben derselben wesentlich zuverlässiger machen, so dass eine Abweichung in der Qualität des Gases von etwa 2 Kerzen nur sehr unbedeutende Aenderungen im Lichtwerth der Flamme erzeugt. Es scheint demnach dieses Verfahren sich für Betriebscontrolen zu eignen, wo grössere Schwankungen als die angegebenen wohl kaum vorkommen werden. Ueber die Harcourt'sche Normalflamme spricht sich der Bericht sehr günstig aus und bezeichnet dieselbe im Vergleich mit der Walrathkerze als eine genaue und zuverlässige Lichteinheit (Jahresb. 1877 S. 1094). Er benutzt bekanntlich Petroleum-Naphta, welches bis etwa 50° destillirt, und mischt 3 Kubikzoll = 49,158 Kubikcentim. dieser Flüssigkeit mit 1 Kubikfuss Luft in einem Gasbehälter. Das so erhaltene Normalgas wird aus einer $^1/_4$zölligen (6,3 Millim.) Oeffnung mit $2^1/_2$ Zoll hoher Flamme gebrannt; der Verbrauch ist 0,5 Kubikfuss in der Stunde. Nach den Erfahrungen der Commission zeigt sich bei zwei verschiedenen in angegebener Weise hergestellten Proben von Normalgas nicht der geringste Unterschied; die grösste Differenz in den Messungen zweier Beobachter bei 19 vergleichenden Versuchen mit einer besonders aufbewahrten Gasprobe war 0,3 Kerzen oder 1,8 Proc. Die Harcourt'sche Normalflamme entspricht genau dem mittleren Leuchtwerth einer Normalwalrathkerze; bei einer langen Beobachtungsreihe wurde die mittlere Leuchtkraft einer besonders aufbewahrten Gasprobe zu 15,99 Walrathkerzen oder 16,02 Normalflammen nach Harcourt gefunden. Auf Grund ihrer Untersuchungen empfiehlt die Commission die Leucht-

kraft des Steinkohlengases auch künftig in Normalkerzen auszudrücken, für die Messungen jedoch künftig nicht mehr die Walrathkerze, sondern die Harcourt'sche Normalflamme zu benützen. Für die Fälle, wo man sich aus Gründen der Bequemlichkeit anderer Vergleichsflammen, wie der Lampen von Keates, Sugg oder Methven bedient, soll der Lichtwerth dieser Flammen festgesetzt und durch wiederholte Vergleichung mit der Normalen Harcourt's corrigirt werden. Für officielle Messungen soll ausschliesslich die Pentanflamme Harcourt's benutzt werden.

Ueber die Absorption der Sonnenstrahlung durch die Kohlensäure unserer Atmosphäre. Nach fortgesetzten Versuchen über die Absorption strahlender Wärme durch Gase zeigt E. Lecher[1]), dass eine 917 Millim. dicke Schicht von Kohlensäure 90 Proc. strahlende leuchtende Wärme absorbirt. Danach ist die Kohlensäure unserer Atmosphäre völlig ausreichend, die atmosphärische Absorption der Sonnenstrahlung zu erklären.

Holz, Torf, Kohle.

Torfablagerungen in Portugal finden sich nach F. d'Albuquerque d'Orey[2]) nicht selten; das sich weithin erstreckende Torfflötz am Sadoflusse ist 1 Meter mächtig. — Nach De Molon[3]) besteht der Torf im Thale des Aven, Dep. Finisterre, namentlich aus Sphagnumarten, ferner Hypnum, Equisetum palustre, Cyperaceen und Gramineen. Bei der trocknen Destillation wurden 45 Proc. Koks, 1 Proc. schwefelsaures Ammonium, 1,1 bis 1,2 Proc. Essigsäure, 19,41 Proc. Destillat, sowie Aceton, Methan, Butan u. dgl. Gase erhalten.

Das Destillat besteht aus:

Pseudoparaffin und Paraffin	8,84
Leichte Oele (Benzol, Toluol)	1,10
Leuchtöle von 150 bis 220° Siedepunkt . .	4,73
Rohe Phenole	2,00
Harzige, in Natron lösliche Substanzen . .	2,74
	19,41

Zum Entwässern von frischem Stichtorf soll nach R. Fölsche in Halle (D. R. P. Nr. 15,172 und 17,098) dem Torf heisse Asche, Sägespäne, Holzkohle, zerkleinertes Stroh u. dgl. beigemengt werden, wodurch derselbe eine für das Entwässern günstige Beschaffenheit bekommen soll.

Die Bogheadkohle, welche bei Resiutta an der Pontebabahn vorkommt, stimmt nach M. Buchner[4]) in ihren äusseren Eigenschaften mit der englischen Boghead- oder Torbanehillkohle aus den oberen Thei-

1) Annal. der Physik 12 p. 180 und 466.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 257.
3) Compt. rend. 92 p. 139; Le génie civ. 1881 p. 213.
4) Dingl. Journ. 240 p. 76.

len des Flötzes überein, während die englische Kohle aus den unteren Flötzen schwarz und harzglänzend ist. Die Resiuttakohle ist braun, das Pulver fast olivenfarbig, theils derb, theils schiefrig; ihr specifisches Gewicht wurde zu 1,516 gefunden. Sie ist leicht entzündlich, brennt mit grosser stark leuchtender und russender Flamme; sie zeigt ähnlich der englischen Kohle einen bedeutenden Aschengehalt, welcher zwischen 41,11 bis 50,31 Proc. schwankt. Die beim Glühen bei Luftabschluss entstehende Kohle ist arm an Kohlenstoff, entsprechend der grossen Gasmenge, welche sich bei der Verkokung entwickelt; es giebt die bei 100° getrocknete Kohle bei Luftabschluss einen Glühverlust von 40,28 bis 46,80 Proc. Vergleicht man sie in dieser Hinsicht mit der englischen Bogheadkohle, so zeigt diese allerdings einen noch höheren Glühverlust, der durchschnittlich aus zahlreichen in England angestellten Versuchen 68,51 Proc. beträgt; zieht man von den sich ergebenden 31,49 Proc. Koks den durchschnittlichen Aschengehalt mit 22 Proc. ab, so verbleiben für Kohlenstoff in der Koke 9,49 Proc., während die Kohle von Resiutta 12,19 bis 12,97 Th. fixen Kohlenstoff in 100 Th. enthält. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Resiutta	Resiutta aschenfrei	Englische Boghead nach Penny	Wigan Cannel
Kohlenstoff	35,39	71,07	81,15	79,23
Wasserstoff	3,83	7,20	11,24	6,08
Sauerstoff und Stickstoff .	29,67	21,73	7,61	14,69
Asche	50,31	—	—	—

Die Resiuttakohle giebt an kochenden Aether 1,75, an Benzol 1,45 Proc. eines Asphalt ähnlichen Körpers ab. Die böhmische Plattenkohle hält in Bezug auf flüchtige Bestandtheile die Mitte zwischen beiden Bogheadkohlen, ist dagegen ärmer an Asche. Folgende Tabelle enthält eine vergleichende Zusammenstellung dieser 3 Kohlenarten aschenhaltig und aschenfrei in der bei 100° getrockneten Kohle:

	Bogheadkohle aus Resiutta I	Bogheadkohle aus Resiutta II	Böhmische Plattenkohle	Englische Bogheadkohle
Flüchtige Bestandtheile . .	40,88	46,80	50,14	68,51 bis 69,10
Nicht flüchtiger Kohlenstoff .	12,97	12,19	34,19	9,49 „ 8,00
Asche	46,15	41,01	15,55	22,0 „ 22,9
Aschenfrei berechnet				
Flüchtige Bestandtheile . .	75,81	77,60	59,37	87,8 „ 89,62
Nicht flüchtiger Kohlenstoff .	24,19	22,40	40,63	12,2 „ 10,38

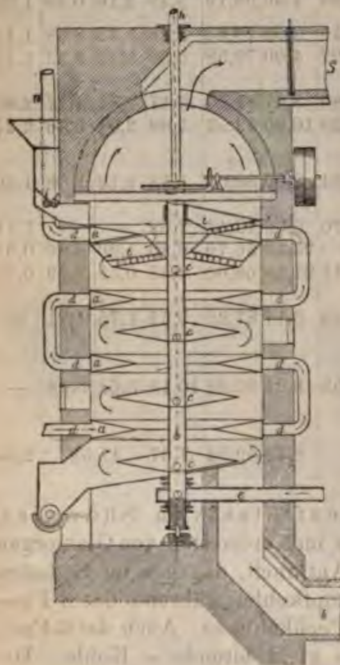
Die ähnliche Falkenauer Kohle enthält:[1])

42,22	Proc.	Kohlenstoff
3,59	„	Wasserstoff
12,26	„	Sauerstoff als Rest
34,70	„	Wasser
6,23	„	Asche

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1881 p. 328.

Ch. Lallemand[1]) bespricht die Lignite des nördlichen Böhmens. — Zum Trocknen der böhmischen Braunkohle will C. F. Liebscher in Dresden (D. R. P. Nr. 15,096) die Wärme verwenden, welche in grossen Haufen lagernde Kohlenlösche durch Selbsterhitzung entwickelt. — L. Ramdohr in Halle (D. R. P. Nr. 15,034) will zum Trocknen von Braunkohlen überhitzten Wasserdampf oder erhitzte Luft verwenden (vgl. Jahresb. 1880 S. 846). — Bei dem Apparat zum Trocknen von Braunkohlenklein und dergl. von Marggraff und Meissner in Frankfurt a. O. (*D. R. P. Nr. 16,320) tritt der Abdampf von Maschinen bei *d* und *e* (Fig. 222) ein, steigt dann, wie die Pfeile andeuten, in den ring- und linsenförmigen Heizkörpern *a* und *c* auf, welche durch die Röhren *d*, ferner durch die hohle mittels Kegelräder und Riemenscheibe bewegte Welle *b* verbunden sind, und gelangt bei *n* und *h* ins Freie. Die Gase der Dampfkesselfeuerungen treten bei *k* ein, durchstreichen das oben auf die Speisewalzen *i* geschüttete und nach und nach mittels Umrühr- und Transportkratzen *t* über den Heizkörper nach unten bewegte Trockengut und werden durch Kanal *S* dem Schornstein zugeleitet.

Fig. 222.



Das Steinkohlenvorkommen am Ural, in Amerika u. s. w. bespricht C. Zinken[2]); bemerkenswerth ist u. a. die Cännelkohle der Grafschaft Pictou, Canada, von How Stellarit genannt, weil sie beim Brennen Funken auswirft. Es liefert etwa 30 Proc. Oel. Folgende Tabelle von How (s. S. 989) gestattet eine Vergleichung der Zusammensetzung des Stellarits mit andern bituminösen Stoffen.

F. d'Albuquerque d'Orey[3]) bespricht die Steinkohlenlager in Portugal. Das Bergwerk von S. Pedro da Cova, das wichtigste Kohlenbergwerk Portugals, liefert anthracitische Kohlen. — Hasslacher[4]) beschreibt die ausgedehnten Kohlenfelder von Neusüd-

1) Annal. des Mines 19 p. *350.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 241, 300, 311 und 317.
3) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 217.
4) Berg- und hüttenm. Zeit. 1881 p. 127.

Mineral	Fundort	Spec. Gew.	Flüchtige Bestandth.	Asche	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel
Bituminöse Steinkohle von Cornwall	Duffryn	1,32	15,70	3,26	88,26	4,66	1,45	0,60	1,77
	Newydd	1,31	25,20	3,24	84,72	5,76	1,56	3,52	1,21
	Ebbw Vale	1,75	22,50	1,50	98,79	5,15	2,16	0,39	1,02
Bituminöse Steinkohle von Schottland	Grangemouth	1,29	43,40	3,52	79,85	5,28	1,35	8,58	1,42
	Fordel	1,02	47,97	4,00	79,58	5,50	1,13	8,33	1,46
Bituminöse Steinkohle von England	Brommhill	1,02	10,80	3,07	81,70	6,17	1,84	1,37	2,85
	Lydney	1,28	42,20	10,00	73,52	5,69	2,04	6,48	2,27
Compacte engl. Steinkohle	Wigan	1,27	49,64	2,70	80,07	5,53	2,12	8,08	1,50
Comp. schott. Steinkohle	Lesmahagow	1,25	56,70	6,03	73,44	7,62	—	—	1,14
	Capledrae	—	—	25,40	56,70	6,80	1,90	8,80	0,35
Torbanit	Torbanehill in Schottland	1,17	71,17	21,18	66,00	8,58	0,55	2,99	0,70
„ Albertit	Hillsboro in Neu-Braunschweig	1,09	54,39	0,17	87,25	9,62	1,75	1,21	—
Stellarit	Neu Glasgow in Neu-Schottland	1,10	66,53	8,21	80,96	10,15	5,68	0,68	—
Bogheadkohle	Murajewna	1,11		8,40	69,94	7,67	11,53		2,46

wales, J. W. Thomas[1]) die Kohlenflötze von Südwales. Darnach sind von den Kohlenvorkommen im Nordwesten von Glamorgan die oberen 4 Fuss in dem Neath-Thale Anthracit, dagegen im Südosten und Südwesten halbbituminöse oder Dampfkohle, während das 6-Fuss-Flötz im Süden und Osten des Distriktes Pechkohle ist. Auch das 6-Fuss-Flötz im südlichen Theile des Distriktes giebt bituminöse Kohle. Die Kohlen haben folgende Zusammensetzung:

	Rhondda-Thal	Aber-gorki	Oberes 4 Fuss-Flötz a	Oberes 4 Fuss-Flötz b	6 Fuss-Flötz	6 Fuss-Flötz
Kohlenstoff	85,57	84,10	88,29	89,59	87,85	87,61
Wasserstoff	4,51	4,76	3,65	4,87	4,67	4,73
Sauerstoff und Stickstoff	3,11	3,79	2,47	3,35	3,77	3,55
Schwefel	1,57	1,28	0,77	0,56	1,07	1,07
Asche	4,54	5,43	3,63	1,06	2,00	2,38
Wasser	0,70	0,64	1,19	0,57	0,64	0,66
Koks	80,23	76,12	92,13	81,57	79,72	79,90

Die grösste Anzahl Kohlenschächte von Süd-Wales befindet sich im Rhonddathale. Sie liefern die beste Kohle der Welt, aber die Flötze haben nur 0,83, 1,22 bezieh. 1,8 Meter Mächtigkeit.

1) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 262.

[illegible] einem geschlossenen Gefäss erhitzt, so entwickeln [illegible] Dämpfe schon bei einer Temperatur, welche weit [illegible] Schwefels oder der Zersetzungstemperatur des [illegible] O. Helm[1]) versuchte nun diesen organisch gebundenen [illegible] der Kohle durch Behandeln derselben mit Alkohol, [illegible] und alkoholischer Kalilauge zu gewinnen, oder aber [illegible] der Kohle mit Salzsäure das Schwefeleisen zu entziehen, [illegible]. Es wurden daher Eisen, Schwefelsäure und [illegible] zwei englischen Steinkohlen bestimmt:

		I	II
	Asche	3,70 Proc.	1,28 Proc.
	Eisenoxyd	0,155	0,068
	Gesammtschwefel . . .	0,538	0,885
	Schwefelsäure	0,105	0,033
Somit	Organisch geb. Schwefel .	0,372	0,818
	Schwefelkies	0,232	0,102

[illegible] Bestimmung des Brennwerthes der Kohle will [illegible][2]) dieselbe mit Bleiglätte erhitzen, dabei aber nicht, [illegible] einen Tiegel, sondern ein zölliges Eisenrohr anwenden, [illegible] Ende durch eingeschraubten Stöpsel verschlossen ist. [illegible] 1 Grm. der gepulverten Kohle mit 40 Grm. Glätte [illegible] mit Bleiglätte bedeckt, das Rohr in eine Dampf- [illegible] gesteckt, so dass die Oeffnung desselben daraus [illegible] Gasentwicklung nach etwa 10 Minuten aufgehört, [illegible] einen Schraubstock gespannt, der Stopfen gelöst, [illegible] metallische Blei in ein Thonschälchen gesammelt und [illegible] auf diese Untersuchung nicht viel Werth legen dür- [illegible] Weise werden nach Lebaigue[3]) 0,2 Grm. [illegible] und gesiebte Kohlen mit 2 Grm. reinem Kaliumnitrat [illegible] innig zusammengerieben. Um die Wirkung des [illegible] Kohle zu mildern, werden noch 5 Grm. Natriumsulfat [illegible] Ganze in einem silbernen Tiegel langsam geschmol- [illegible] Masse weiss geworden und kann kein Ueberspritzen ein- [illegible] zum Schmelzen stark erhitzt. Noch heiss in eine [illegible] gebracht, welche 100 Grm. destillirtes Wasser enthält, [illegible] Masse leicht ab, so dass 120 Grm. Flüssigkeit durch [illegible] werden. Mit Lackmuspapier gebläut und zum Kochen [illegible] mit Schwefelsäure, welche im Liter 61,65 Grm. H_2SO_4 [illegible] Die Angabe, dass dem Sättigungsgrade die Heizkraft [illegible] Vorsicht [illegible]nehmen)[4]).

[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible] logie der Brennstoffe p. 129.

E. Nöggerath[1]) versuchte die Heizkraft der Steinkohlen durch Verdampfungsversuche zu bestimmen (vgl. Jahresb. 1880 S. 930, auch diese Bestimmungen haben wenig Werth).

Grubengas. Die in den verschiedenen Staaten Europas bestehenden Gesetze bezüglich der schlagenden Wetter bespricht Du Souich[2]). — Mallard und Le Chatelier[3]) besprechen die Apparate zur Untersuchung der Grubenluft auf die Gegenwart des Grubengases von Coquillion, Ansell, Forbes, Liveing (Jahresb. 1880 S. 871), A. Smith sowie die Lampen von Davy und Mueseler. — H. de la Goupilliere[4]) bespricht sehr eingehend die Mittel zur Verhütung der Explosion schlagender Wetter. — Die Explosion schlagender Wetter in Pen-y-Graig, Südwales, ist nach Galloway[5]) der Entzündung von Kohlenstaub zuzuschreiben. — Denselben Gegenstand erörtert L. Aguillon[6]). — O. Bustin in Lüttich (D. R. P. Nr. 17,156) will zur Verhütung der Explosion der Grubengase bei Schiessarbeit vor Ort, bevor die Schüsse abgethan werden, aus einem Extincteur ähnlichem Gefässe Kohlensäure ausströmen lassen, welche angeblich die schlagenden Wetter unfähig zur Explosion macht.

Herstellung von Kohlensteinen. E. Fiedler in Beuthen, Oberschlesien (D. R. P. Nr. 16,017) will die von der Halde kommenden Staubkohlen mit Theer mischen unter der Hinzufügung von Kreide und Schwefelsäure oder Salzsäure; erdige Kohlen erhalten ausserdem einen Zusatz von Soda oder Kochsalz. Die aus diesen Massen gepressten Steine sollen durch die entwickelte Kohlensäure ein lockeres Gefüge erhalten, wodurch bei der Verbrennung dem Sauerstoff der Zutritt erleichtert werden soll. — A. Gurlt in Bonn (D. R. P. Nr. 16,792) empfiehlt als Bindemittel gebrannten Dolomit oder andere, kaustische Magnesia enthaltende Stoffe mit Chlormagnesium. — J. G. H. Lenk in Zelle bei Aue, Sachsen (D. R. P. Nr. 13,371) macht den sonderbaren Vorschlag, Gadolinit (Yttererde) mit basischem Calciumphosphat im Verhältniss von 1 : 300 zu mischen, mit 60 Proc. Wasser zu befeuchten, dann Aethylschwefelsäure hinzuzufügen und das Ganze in einem Kessel zu gallerartiger Masse einzudampfen, welcher noch Ozokerit zugesetzt werden kann. Dieses Bindemittel soll mit Kohlenklein im Verhältniss von 7 : 100 gemengt und entsprechend geformt werden.

Verwerthung des Posidonienschiefers. Der im schwarzen Jura (Lias) auftretende Posidonienschiefer enthält 42 Th. Thonerde,

1) Untersuchungen über die Heizkraft der Steinkohlen des niederschlesischen Revieres, ausgeführt auf Veranlassung des Vereines für die bergbaulichen Interessen Niederschlesiens in den Jahren 1878 bis 1880 von E. Noeggerath (Waldenburg 1881).
2) Annal. des mines 19 p. 151.
3) Annal. des mines 19 p. *186.
4) Annal. des mines; Berg- und hüttenm. Jahrb. 1881 p. 107.
5) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 124 und 277.
6) Annal. des mines 20 p. 121.

40 Kalk, 12 organische Stoffe und 6 Schwefelkies. Bei der Destillation giebt dieser Schiefer brennbare Gase und 4 bis 5 Proc. Rohöl. W. Gminder in Reutlingen Württemberg (D. R. P. Nr. 13,559) will nun diesen Schiefer pulvern und zu Steinen pressen, wobei die bituminöse Substanz als Bindemittel dient. Diese Steine sollen nun zunächst als Brennstoff für Dampfkesselheizungen u. dgl. verwendet, oder direkt in Ringöfen eingesetzt werden, wo sie sich nicht allein selbst fertig brennen, sondern auch noch brennbare Gase für einen Dampfkessel abgeben sollen. Die erhaltenen Steine werden zur Herstellung von Cement oder als Cementbaustein verwendet. Um den Brennwerth des Posidonienschiefers noch besser auszunutzen, kann derselbe auch direkt mit 25 bis 50 Proc. des an Kieselsäure reichen Opalinschiefers der braunen Juraformation gemischt und dann zu Cement gebrannt werden.

Neuerungen an Koksöfen wurden angegeben von Lürmann (S. 381), A. Hegener in Köln (*D. R. P. Nr. 13,996), — F. Ströhmer in Dresden (*D. R. P. Nr. 13,395), — F. Schaffer in Rothenbach (*D. R. P. Nr. 13,425), — H. C. Bull in Brooklyn (*D. R. P. Nr. 14,503), — C. Otto in Dahlhausen (*D. R. P. Nr. 13,156), — A. M. Chambers in London (*D. R. P. Nr. 13,434); — Kokszerkleinerungsmaschinen von C. Bayer in Mannheim (*D. R. P. Nr. 12,016) — und W. Beckert in Leipzig (*D. R. P. Nr. 13,053)[1].

Bei der ununterbrochenen Verkohlung der Abfälle von Farbhölzern, Gerberlohe, Sägespäne und dergl. genügen nach Störmer in Paris (*D. R. P. Nr. 16,332) die bei der Gewinnung des Braunkohlentheeres üblichen stehenden Retorten nicht; vielmehr muss die innere Wand derselben beweglich gemacht werden, um ein gleichmässiges Herabsinken der Massen in dünner Schicht zu bewirken. Der Abstand zwischen Retortenwand und Glocken muss möglichst klein bleiben; gleichzeitig müssen die Glocken so viel Spielraum lassen, dass die sinkende Masse ununterbrochen und frei hindurchfallen kann. Zu diesem Zweck dient ein gewöhnlicher Ofen A (Fig. 223) mit den Feuerkanälen B, welche die Retortenwand C umgeben, während die Achse D durch Zahnräder und Riemen gedreht wird. Die

Fig. 223.

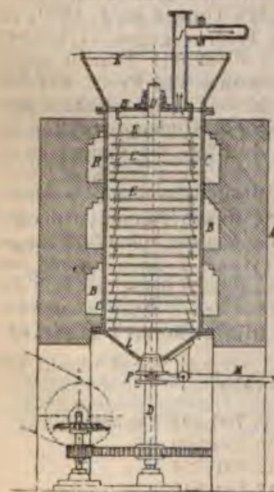


Fig. 224.



1) Vergl. Dingl. Journ. 244.

hohlen Glocken E hängen durch inwendige, nicht in der Zeichnung angegebene Arme auf der stehenden Achse. Diese Glocken bestehen aus hohlen Kegeln F (Fig. 224 S. 992), welche unten am Rande und an einer mittleren Stelle mit vorspringenden horizontalen Ringen G versehen sind. Die vereinigten Hohlräume der über einander gesteckten Glocken E bilden dadurch ein senkrechtes Rohr, welches oben durch Deckplatte H geschlossen ist, durch welche das zur Abführung der Destillirungsdämpfe bestimmte Rohr J hindurchgeht. Der zum Füllen des Apparates bestimmte Trichter K lässt die zu verkohlende Masse durch die ringförmige Oeffnung an der Retortenwand in den Apparat fallen, während die Kohlen aus dem unteren Trichter L herausfallen, welcher durch Kegel P mittels Hebel M mehr oder weniger geöffnet werden kann. Diese Glocken mit horizontalen oder fast horizontalen Flächen, welche, ringförmig oder abgebrochen, bis dicht an die Retortenwand vorspringen, während der kegelförmige Theil der Glocken mehr entfernt bleibt, können auch zum Trocknen von Getreide, Holzabfällen und ähnlichen fein getheilten Materialien verwendet und in diesem Fall zweckmässig mit Dampf erhitzt werden. Auch für Destillirung von Braunkohlen und Paraffinschiefer ist dieser Apparat den älteren vorzuziehen, indem die Ungleichmässigkeit der Gasentwicklung geringer wird. Anstatt oben können die abgehenden Dämpfe auch unten abgeleitet und ebenfalls kann der Antrieb sowohl oben, wie unten bewirkt werden. Die drehende Bewegung der Glocken lässt sich auch durch eine oscillirende ersetzen.

Statistik. Die Gesammtförderung der Kohlengruben Preussens stieg von 37,688,823 Tonnen im Jahre 1879 auf 42,179,813 Tonnen im Jahre 1880, d. i. um 11,9 Proc. Die Zunahme betrug im Oberbergamtsbezirk Dortmund 10,8 Proc., 22,502,073 Tonnen gegen 20,394,596 Tonnen im J. 1879; im Oberbergamtsbezirk Breslau 13 Proc., 12,656,764 Tonnen gegen 11,196,987 Tonnen; im Oberbergamtsbezirk Bonn 14,9 Proc., 6,627,534 Tonnen gegen 5,769,322 Tonnen und im Oberbergamtsbezirk Klausthal 22,1 Proc., 358,327 Tonnen gegen 294,145 Tonnen im J. 1879. Auch in den übrigen Kohlen producirenden Ländern Deutschlands ist ein Zuwachs der Kohlenproduktion zu verzeichnen. So stieg die Förderung in Bayern von 507,355 Tonnen im J. 1879 auf 556,256 Tonnen im J. 1880, d. i. um 9,5 Proc.; im Königreich Sachsen von 3,310,613 Tonnen auf 3,650,949 Tonnen oder um 10,9 Proc.; im Grossherzogthum Baden von 9,074 Tonnen auf 10,805 Tonnen, d. i. um 19 Proc.; in Schaumburg-Lippe von 84,178 Tonnen auf 100,170 Tonnen, d. i. um 19 Proc.; in Elsass-Lothringen von 431,000 Tonnen auf 508,086 Tonnen, d. i. um 18 Proc. Im gesammten deutschen Reiche berechnet sich die Zunahme der Kohlenproduktion im J. 1880 mit 11,8 Proc., denn es wurden 47,009,033 Tonnen gegen 42,042,713 Tonnen im J. 1879 gefördert (vgl. S. 140).

Das „Foreign Office of the Consular Reports" Englands veröffentlicht folgende Zusammenstellung der Kohlenproduktion für 1879:

Grossbritannien	133,720,393	Tonnen
Vereinigte Staaten von Nordamerika	60,850,000	„
Deutschland	42,031,726	„
Frankreich	17,104,845	„
Belgien	15,447,292	„
Oesterreich-Ungarn	5,378,604	„
Summe	274,532,860	Tonnen

Nach H. Perutz[1]) wird das galizische Erdwachs, welches zuerst nur zur Paraffinfabrikation Verwendung fand, seit etwa 11 Jahren auch zur Darstellung des sogenannten Kunstwachses, welches auch unter den Namen Ceresin oder Cerotin in den Handel kommt, verwendet. Es findet besonders dort Benutzung, wo bisher gebleichtes und gelbes Bienenwachs gebraucht wurde, ferner für sich allein oder mit Stearin und Paraffin zur Darstellung von Kerzen, zum Steifen der Wäsche, zum Formen für plastische Zwecke; die geringeren Sorten dienen zum Anstreichen und Wichsen von Fussböden, zur Darstellung von Nähwachs, Glanzwachs, Schusterwachs, zur Darstellung von farbigen Bleistiften u. s. w. Obwohl das Erdwachs an verschiedenen Orten vorkommt, so ist es doch in grösseren Mengen bis jetzt nur in Galizien, namentlich bei Boryslaw, entdeckt worden, wennschon dasselbe auch in der Krim, auf der Insel Tschelekän vorkommt und neuerdings auch im südlichen Utah und Arizona gefunden worden sein soll. (Jahresb. 1879 S. 1167.) Das Wachs kommt in folgenden Varietäten vor: Kenderbal ist ein weiches, mehr oder weniger Erdöl haltendes Produkt, welches deshalb nach Erdöl riecht und viel weiches Paraffin von niedrigerem Schmelzpunkt enthält. Es folgen nun Wachssorten von bräunlicher, bräunlichgrüner, dunkelgelber und hellgelber Farbe, deren Schmelzpunkt von 58 bis 80° schwankt; einzelne besonders harte Stücke haben sogar einen Schmelzpunkt von 100° und darüber. Die höher schmelzbaren und gelben Wachssorten kommen seltener vor und werden deswegen unter dem Namen prima, hochprima oder primissima (auch Plewnawachs) besser bezahlt als die dunkleren Sorten. Meistens wird jedoch ein Wachs von einem durchschnittlichen Schmelzpunkte von 60 bis 66° verkauft. Ist der Schmelzpunkt unter 58°, so kann man schliessen, dass das Wachs mehr oder weniger mit Kenderbal oder Paraffinöl vermischt ist. Gutes Erdwachs muss sich beim Kneten zwischen den Fingern ansaugen. Je mehr Mühe es kostet, die Finger davon los zu machen, desto besser ist das Erdwachs; je weniger dies der Fall ist, desto mehr Kenderbal oder Oele sind darin enthalten. Ausser den erwähnten Wachssorten kommt noch eine unter dem Namen Blasenwachs bekannte Sorte vor. Es ist dies ein weiches, mehr oder weniger dem Kenderbal ähnliches Wachs, welches durch den Druck der Gase im Innern des Gebirges aus den Hohlräumen beim Anfahren derselben hervorgepresst wird, was oft so plötzlich und schnell eintritt, dass der im Schacht befindliche Bergarbeiter verschüttet wird. Ein 98 Meter tiefer Schacht wurde einmal bei Boryslaw durch plötzliches Hereinströmen von Blasenwachs in kurzer Zeit bis zur Schachtmündung gefüllt, so dass es mehrere Tage mit der Schaufel abgestochen werden konnte. Das so gewonnene Erdwachs ist mit den Bestandtheilen der Gebirgsschichten vermengt, in welchen es lagert; namentlich enthält es auch faserigen Gyps und Steinsalzkrystalle. Um es hiervon zu befreien,

1) Seifenfabrikant 1881 p. *139 und *342; Dingl. Journ. 243 p. *320.

wird es über Wasser in offenen Kesseln mit direktem Feuer geschmolzen, oder, was jedenfalls vorzuziehen, mit Dampf in sogenannten Duplicatoren, welche ausserdem noch am Boden des Schmelzkessels eine in mehreren Windungen vorhandene Dampfschlange enthalten. Schmiedeeiserne Kessel sind zwar etwas kostspieliger, aber nicht so leicht dem Zerspringen ausgesetzt, wie dies bei gusseisernen Kesseln oft der Fall ist, und da die Kesselböden aus einem Stück Stahlblech hergestellt sind, daher keine Nietköpfe haben, welche das Umrühren verhindern würden, und dünner wie Kessel aus Gusseisen sind, so werden die grösseren Anlagekosten sehr bald durch Brennmaterialersparniss ausgeglichen. Wegen des zuzusetzenden Wassers und des oft bei der grössten Vorsicht eintretenden Steigen des schmelzenden und dann leicht übersteigenden Wachses muss der Fassungsraum der Schmelzkessel höher sein, als dem Rauminhalt des geschmolzenen Wachses entspricht. Rechnet man auf 500 Kilogrm. Wachs 100 Liter Schmelzwasser, sowie die Zunahme des Volumens nach dem Schmelzen nur $^1/_{10}$ des Wachsvolumens, ferner $^1/_3$ des Kesselraumes für das möglicher Weise eintretende Steigen desselben, so braucht man einen Kessel von etwa 1,125 Kubikmeter Rauminhalt, welcher mit direktem Feuer, besser aber durch Wasserdampf erhitzt wird.

Maschinen für Kerzengiesserei. Beim Beginn der Stearinfabrikation bestand der Giessapparat aus einer Anzahl Formen, an deren unterem Ende der Docht durch einen kleinen Holzpflock oder einen Stift festgehalten und dadurch centrirt wurde, dass man in jede Form oben einen Ring aus Weissblech legte, durch welchen man den Docht hindurchführte und dann befestigte. Die Arbeit mit einem solchen Apparat war umständlich und zeitraubend; doch hat man bis zum Jahre 1848 fast nirgend eine andere Giessvorrichtung gekannt. Zu dieser Zeit führte sich in die französischen Stearinfabriken ein bedeutend verbesserter Apparat ein, welcher von Cahouet herrührt. Um sowohl das Giessen, wie auch das Herausbringen der Kerzen schneller bewerkstelligen zu können, vereinigte der Genannte mehrere Formen zu einem Giessapparat und beseitigte den Stift, welcher den Docht am unteren Ende der Form hielt. Sein Apparat bestand aus einem Kasten, welcher den Giesskopf aufzunehmen hatte. Der Boden des Kastens hatte runde Löcher, in welche die Formen eingeschraubt wurden, deren Zahl zwischen 16 und 30 wechselte. Am unteren Ende einer jeden Form befand sich ein kleiner Messinghahn, durch welchen der Draht hindurchging. Durch Umdrehung je um 90° konnte man den Docht befestigen und abschneiden und zwar ebenso genau und sicher als früher mit dem Stifte, wo dann der Docht hinterher mit der Schere abgeschnitten wurde. In den französischen Stearinfabriken ist dieser Apparat bis zum Jahre 1856 in Gebrauch geblieben. Schon 10 bis 15 Jahre früher hatte man sich von verschiedenen Seiten bemüht, eine Maschine zu construiren, bei welcher das Einziehen der Dochte nicht mit Hand bewirkt zu werden braucht und die Dochte auch nicht aus einzelnen Enden be-

stehen, sondern sich ununterbrochen nachziehen, bei welcher ferner keine Zähne zum Festhalten der Dochte erforderlich sind, auch die Formen vor dem Giessen erwärmt und nachher abgekühlt werden können, ohne sie vom Platze zu bewegen, eine Maschine endlich, bei welcher sofort ein neuer Guss vorgenommen werden kann, nachdem die fest gewordenen Kerzen herausgebracht sind. Der Erste, welcher sich bemüht hat, diese Aufgabe zu lösen, war Newton. Ihm folgte sehr bald ein Fabrikant von Giessformen, Morgan. Von 1846 bis 1853 beschäftigten sich dann mit demselben Gegenstand, Fournier, Cahouet, Kendal, Binet und Cahouet u. A. An den construirten Maschinen zeigen sich von vornherein zwei verschiedene Grundgedanken, dieselben, welche sich noch heute bei den verschiedenen im Gebrauch befindlichen Giessmaschinen bemerklich machen; das eine Princip besteht darin, dass man die Kerzen von oben her herauszieht, das andere, dass man sie von unten herauf herausdrückt. Das zweite System hat zuerst Verwendung gefunden. Seit dem Jahre 1850 sind Maschinen nach diesem System zur Anwendung gelangt und zwar zum Giessen von Talglichten und sogenannten Compositkerzen, welche bekanntlich aus einem Gemisch von destillirtem Palmöl und Cocosöl bestehen und besonders von der Firma Price eine Zeit lang in grossem Maassstabe angefertigt wurden. Wenige Jahre später ging man auch in Frankreich an die Construktion von Giessmaschinen, benutzte jedoch nicht das von den Engländern zur Anwendung gebrachte System des Herausschiebens der Kerzen, sondern das oben erwähnte erste System des Herausziehens. Dass man dieses Verfahren wählte, hatte seinen Grund in der Beschaffenheit der in Frankreich dargestellten Kerzen. Die Maschinen zum Herausschieben, welche man damals baute, waren ziemlich umständlich; man konnte aber in England nur Maschinen nach diesem System anwenden, weil bei den daselbst erzeugten Kerzen in Folge ihrer weichen Beschaffenheit ein Herausziehen nicht möglich gewesen wäre. Bei den harten Kerzen in Frankreich war es anders; dieselben liessen sich sehr leicht durch ein einfaches Ziehen aus der Form herausbringen. Man wendete sich also in Frankreich dem System des Herausziehens zu, hatte jedoch anfänglich viel Schwierigkeiten zu überwinden und zwar hinsichtlich der Einrichtung, welche dazu dient, den Docht festzuhalten, ihn genau zu centriren und einen Angriffspunkt zu bieten für die Vorrichtung, welche die Kerzen herauszuschaffen hat. Alle Anstrengungen, welche gemacht sind, dieser Vorrichtung eine zweckmässige Gestalt zu geben, blieben bis zum Jahre 1856 erfolglos und erst nach vielen Versuchen kam, wie Deite[1]) ausführt, Paul Morane der Aeltere dahin, alle Schwierigkeiten zu überwinden, welche sich dem Gebrauch der Maschinen entgegenstellten. Sobald aber diese Schwierigkeiten überwunden waren, dauerte es nicht lange, bis die französischen Stearinfabriken diese Maschinen annahmen,

1) Dingl. Journ. 243 p. *237.

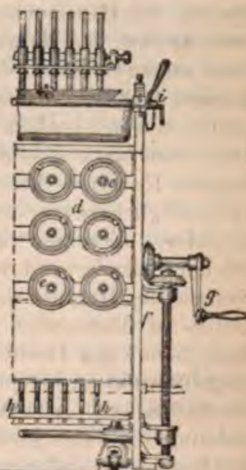
und bald verbreiteten sich dieselben auch nach Belgien, England und Holland. Von diesen Maschinen, welche in ihrer Construktion bis heute ziemlich unverändert geblieben sind, hat Morane bis jetzt gegen 3500 Stück gebaut.

Als man in Frankreich anfing, ebenfalls zur Destillation der Fettsäuren überzugehen, und dadurch eine Kerzenmasse von niedrigerem Schmelzpunkt erhielt, war man genöthigt, von den oben erwähnten Giessmaschinen abzugehen, indem es zuweilen geschah, dass nur die Dochte herausgezogen wurden, während die Kerzen in der Form sitzen blieben. Die sogenannten amerikanischen Giessmaschinen, bei welchen die Kerzen herausgeschoben werden, wie sie Stainthorp, Riedig und Wünschmann u. A. construirten, können einen solchen Uebelstand nicht zeigen. Seit dem Jahre 1860, d. h. seit der Zeit, wo die Destillation der Fettsäuren in Frankreich allgemeiner eingeführt zu werden begann, hat auch Paul Morane angefangen, sich mit der Construktion von Maschinen zum Herausschieben der gegossenen Kerzen zu beschäftigen. Im Jahre 1871 gelang es ihm endlich, eine zweckmässige Maschine dieser Art fertig zu stellen. Sie ist viel kleiner als die Maschine zum Herausziehen der Kerzen und enthält nicht mehr als 30 bis 60 Formen. Auf einem leichten Gestell *f* (Fig. 226 und 227) aus Gusseisen befindet sich der Formträger und der Kasten *d* für die Formen. Letztere, mit dem einen Ende im Formträger und mit dem anderen im Kasten befestigt, sind cylindrisch und so aufgestellt, dass die Rohre *h*, welche das Herausschieben der Kerzen bewirken, bequem durch sie hindurchgehen können. Diese Rohre *h*, welche also unter jeder einzelnen Form stehen, sind mit ihrem Fussende in einer wagerechten Platte befestigt, die beweglich ist und mit Hilfe einer Schraube, zweier Kegelräder und einer Handhabe *g* auf und nieder bewegt werden kann. An das obere Ende des Rohres *h* ist eine Kappe angelöthet, welche die Form für die Spitze der Kerze bildet. Die Dochtspulen *e* befinden sich zu beiden Seiten der Maschine und sind in Folge dessen leicht zu überwachen. Der Docht geht durch das Rohr *h* und wird

Fig. 226.

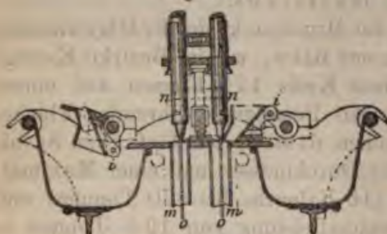


Fig. 227.



beim Herausschieben der Kerze nachgezogen. Fig. 228 zeigt den Obertheil der Maschine mit Formen *m*, aus der Form herausgeschafften Kerzen *n* und anhängenden Dochten *o*; eine Vorrichtung *i* ermöglicht es, die Seitenwände des Eingusskastens umzulegen. Hierdurch wird erreicht, dass der Giesskopf leicht zu beseitigen ist, sowie auch, dass gar kein Docht verloren geht, indem die herausgeschobenen Kerzen mit ihrer Spitze fast unmittelbar auf das Fussende der in die Formen eingegossenen nächsten Kerze zu stehen kommen. Es ist dies ein Vorzug vor den gewöhnlichen amerikanischen Giessmaschinen, bei welchen für jede Kerze 3 Centim. Docht verloren gehen. Die Arbeit mit der Maschine geht schnell von statten, so dass eine Arbeiterin 4 Maschinen zugleich bedienen und in jeder dieser Maschinen 3 Güsse in der Stunde ausführen kann. Einen Nachtheil soll die Maschine haben, dass man nicht auch Fettsäuren von hohem Schmelzpunkt darin giessen kann. Die letztgenannten Fettsäuren geben stets einen Giesskopf von mehreren Centimeter Dicke, welcher so hart wird, dass er sich nur schwer mit dem Messer entfernen lässt. Dieser Umstand hat Morane veranlasst, noch eine andere Giessmaschine, bei welcher die fertigen Kerzen auch herausgeschoben werden, zu construiren, welche er als „la parisienne“ bezeichnet, und die sich im Wesentlichen nur durch die Construktion des Halters für die fertigen Kerzen unterscheidet.

Fig. 228.



Zur Destillation von Leuchtölen und Paraffin aus Schieferthon, Torf u. dgl. will Broad in London (Engl. P. 1880 Nr. *1794) Kessel verwenden, deren vom Feuer getroffener Doppelboden mit Sand u. dgl. gefüllt ist, während in die zu destillirende Masse selbst überhitzter Wasserdampf eingeleitet wird.

Erdöl.

L. Strippelmann[1]) führt aus, dass die Vorberge der bayerischen Alpen in einer generellen Richtung von Westen nach Osten durch eine von Kempten — Tölz bis Reichenhall sich erstreckende, mehr und weniger parallel dem Hauptgebirgskamm verlaufende Petroleumzone gekennzeichnet sind, welche auf Grundlage der durch die Quirinus-Erdölquelle am Tegernsee geschaffenen Thatsachen und gestützt auf das bekannte geologische Beobachtungsmaterial, vollberechtigt mit in den Kreis der auf Petroleum auszubeutenden Fläche einbezogen zu werden verdient. Das Oel tritt hier aus den Flyschschichten des

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 439.

Eocäns heraus. Die Quelle am Tegernsee wurde 1450 entdeckt, welches Oel zu Ehren des Schutzpatrons Quirinus im nahen Kloster Tegernsee seitdem Quirinusöl genannt wird, als Petroleum praestantissimum aber in der Charte von Apian als Merkwürdigkeit aufgeführt ist. Sie gab 1840 bis 1873 jährlich 259 Liter Erdöl und ist seitdem verfallen. — H. Walter[1]) macht geschichtliche Mittheilungen über die Erdölindustrie Galiziens.

Am Kaukasus befindet sich der Mittelpunkt der Erdölgewinnung am Kaspischen Meere im Gouvernement Baku, wo im Bezirke Kataïg-Tabasaransk und im transkaspischen Kreis 174 Firmen auf einem Flächenraume von rund 900 Hektaren Petroleum führender Fläche, mittels 101 Bohrlöchern von zusammen 6160 Meter Tiefe (von 84 bis 160 Meter) und 0,07 bis 0,31 Meter Durchmesser und einer Maximalleistung von täglich 4,780 Tonnen (16 Kilogrm. bis 820 Tonnen) und mittels 65 Brunnen mit einer Maximalleistung von 19,5 Tonnen in 24 Stunden Petroleum vom spec. Gew. 0,781 bis 0,920 gewinnen. Im Abteufen begriffen sind 122 Bohrlöcher und nicht im Betrieb befindliche Brunnen 185. Das Bohrloch Nr. 1 in der Nähe von Sabunca, mit welchem im September eine Springquelle Petroleum angefahren wurde, lieferte bis 160 Tonnen in einer Stunde. Auf Siemens' Werk in Car-Kolodca werden Schmierfette, Asphalt und Asphaltlacke erzeugt. — Nach einem Bericht von Dankmeyer[2]) ist Balachini, 12,8 Kilom. nordöstlich von Baku, gegenwärtig das ergiebigste Erdölrevier Transkaukasiens. Die Gebirgsschichten, in denen das Oel gefunden wird sind sehr verworfen; das Oelgebiet liegt in einer Sandebene, wenig höher als das Kaspische Meer. Die nicht durch Gasdruck ausfliessenden Bohrlöcher werden mit Löffeln von 4,5 bis 7,2 Meter Länge und 13 bis 21 Centim. Durchmesser ausgeschöpft. Der Oelspringbrunnen des Smolnikoff gibt einen Oelstrahl von 21 Centim. Durchmesser und bis 36 Meter Höhe. Durch entsprechende Verschlüsse wird das Oel gezwungen seitlich durch ein Knierohr in grosse Behälter abzufliessen. Das Oel wird theils durch Eisenbahn, theils durch 4 Rohrleitungen nach Baku gefördert. Die 13 Centim. weite Leitung der Gebrüder Nobel fördert täglich 112 Tonnen. In der dazu gehörenden Raffinerie liefert das Rohöl etwa 25 Proc. Leuchtöl; das Gasolin wird als Feuerungsmaterial verbraucht, der Rückstand noch grösstentheils in umfangreichen Teichen verbrannt, wodurch eine erhebliche Menge werthvollen schweren Oeles verloren geht. Die Verarbeitung der Nebenprodukte scheint derzeit noch nicht rentabel zu sein. In der Destillation von Nobel befinden sich grössere Behälter für das destillirte Oel; aus diesen wird das Oel zum Messapparat und dann direkt in's Schiff geleitet; entweder liegen im Schiffe Reservoirs oder das Oel wird auch direkt in den eisernen Schiffsraum hineingelassen. Die Schiffe

---

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 302 und 316.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 265 und 407.

bringen das Oel zunächst nach Astrachan; 150 Kilom. unterhalb dieser Stadt muss das Destillat wieder in flachere Fahrzeuge überpumpt werden und geht dann die Wolga hinauf bis Zarycin. Hier wird das Oel aus den Schiffen mittels grosser Druckpumpen in Behälter gepumpt, dann entweder in Fässer gefüllt oder in besondere Walzenkesselwaggons, um nach allen Theilen Russlands versandt zu werden.

In Balachani sind gegenwärtig über 400 meist ölgebende Bohrlöcher; ausgebeutet wird jedoch nur der geringere Theil, da das Oelschöpfen nur dann rentirt, wenn die Brunnen mindestens 8000 Pud täglich liefern. Am 21. Mai 1880 wurde eine mächtige Fontaine angebohrt, das Oel stieg aus einem 18 Centim. weiten Rohre über 15 Meter hoch und warf Steine von 4 Kilogrm. Schwere durch das Dach des Bohrthurmes; stündlich lieferte diese Fontaine 4000 Pud (55 Tonnen Oel), während der ersten 30 Stunden 100,000 Pud (1640 Tonnen); es gelang dann den Ausfluss abzusperren. Das Oel, welches nicht aufgefangen werden konnte, floss über Felder und Wege in einen grossen Teich, woselbst es dann verbrannt wurde. Man kann sich kaum einen Begriff von der ausserordentlichen Ergiebigkeit dieses Gebietes machen. In einem Bohrloche, in welchem durch den heftigen Oelausbruch sich ein Stein festgeklemmt hatte, wurde das behufs Beseitigung des Hindernisses eingeführte 40 Millim. starke Gestänge, 60 Meter in die Höhe geschleudert, sobald die gepressten Gase durch Zerstossen des Steines frei wurden. Bei Karasoff sah Dankmeyer eine Fontaine, die wenig, aber sehr regelmässig Oel gab; sie sprang zweimal in der Stunde, wurde, sobald die Expansion der Gase aufhörte, versperrt und nach einer halben Stunde wieder geöffnet; sie liefert täglich 6000 Pud (98,4 Tonnen). An manchen Tagen sieht man 6 bis 7 Fontainen springen, dann aber auch während 1 bis 2 Wochen gar keine, da die Bohrlöcher sich oft durch Steine verstopfen, auch wohl versiegen, da sie durch das von den Triebsandschichten eindringende Wasser ersäuft werden, und dasselbe erst ausgelöffelt werden muss, ehe die Fontaine wieder in Thätigkeit tritt. Die Gesellschaft Deborr besass vor zwei Jahren die grösste Fontaine, die in Balachani erbohrt wurde; sie sprang ununterbrochen zwei Monate, demolirte das ganze aus Stein gemauerte Gebäude und warf 270 Kubikm. Sand aus. Gegenwärtig steht der untere Theil des Bohrthurmes noch 2 Meter tief im Sande; das Bohrloch wird wieder in Betrieb genommen. In Baku werden die Hauptstrassen mit schwerem Petroleum bespritzt; bei der Heftigkeit der Winde und dem vielen Sande ist dies das einzige Mittel, um im Sommer die Strassen einigermaassen passirbar zu machen. Wasser verdunstet bei der grossen Hitze gleich, das schwere Oel verbindet sich hingegen mit dem Sande und wird mit der Zeit ein natürliches Asphaltpflaster bilden. In Surokani, 7 Kilom. östlich von Baku, werden 20 Destillirkessel durch Gase geheizt, ausserdem ein Glühofen, der das Gas durch 4zöllige Röhren empfängt; das Eisen bekommt beinahe Schweisshitze; die Gase werden in einem Schachte gesammelt. In einem Seitengebäude befindet sich die Kapelle

Feueranbeters; es ist nur noch einer übrig geblieben. Auch in kbrennereien wird das Gas als Brennstoff verwendet. In und bei u wird rohes Petroleum und der aus schwerem Oel bestehende illationsrückstand als Feuerungsmaterial benützt, sogar die Küchen-de sind für Petroleumheizung eingerichtet. Zur Kesselheizung wird von Lentz construirter Apparat benützt, der das Oel in Verbin-g mit einem Dampfstrahl fein zerstäubt in den Feuerraum bringt; Zufluss wird durch einen Hahn regulirt. Auch die Dampfer des spischen Meeres heizen mit Erdöl.

Kaukasisches Erdöl. Die Erdölquellen von Zarskije Ko-lzy, im Tiflis'schen Gouvernement, gehören der bekannten Firma emens und Halske in Berlin, welche das Rohöl in einer gut ein-richteten Fabrik selbst verarbeitet. F. Beilstein und A. Kur-tow[1]) haben nun in dem leichtflüchtigen Antheile des Oeles Pentan, exan und Heptan, nebst wenig Benzol und Toluol nach-wiesen. Demnach besitzt das Erdöl aus Centralkaukasien eine andere usammensetzung wie das vom Kaspischen Meere. Es besteht wesent-ch aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}, die auch im amerika-ischen Petroleum vorkommen, und enthält daneben kleine Mengen der romatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, welche auch im hannover-chen und galizischen Erdöl nachgewiesen sind, und der Kohlenwasser-stoffe C_nH_{2n}, welche im Baku'schen Erdöle aufgefunden wurden. — Nach V. Markownikoff und V. Ogloblin[2]) enthalten die etwa 50 Proc. betragenden Destillationsrückstände des kaukasischen Erdöles ausser Kohlenwasserstoffen und neutralen sauerstoffhaltigen Körpern gegen 3 Proc. harziger Bestandtheile, sowie gegen 0,2 Proc. Säuren, vornehmlich Essigsäure und ölartige, in Wasser schwer lösliche, wahr-scheinlich der Fettreihe angehörige Säuren. Auch Phenol wurde nach-gewiesen. Kaukasisches Petroleum scheint demnach bedeutend säure-ärmer zu sein als galizische und wallachische Sorten. Ausserdem wurde in der Asche der filtrirten Rückstände gefunden Eisen, Calcium, Kupfer, Silber (?), Schwefel, letzterer zum Theil in Form organischer Verbin-dungen, zum Theil als Gyps. Die Kohlenwasserstoffe sind im All-gemeinen schwer löslich in Alkohol, um so schwerer, je höher deren Siedepunkt liegt; in Aether lösen sie sich leicht. Sie nehmen leicht gasförmige Kohlenwasserstoffe auf; 1 Volum eines Kohlenwasserstoff-gemenges vom spec. Gew. 0,891 löste gegen 44 Volum Isobutylen, wo-bei sich das Flüssigkeitsvolum nahezu um das Volum des gelösten Gases, im flüssigen Zustande gedacht, vermehrte und das spec. Gew. auf 0,8658 sank; erst bei hoher Temperatur können die gelösten Gase wieder vollständig entfernt werden. Die Analyse der zwischen 220 bis 251° liegenden Fractionen ergab 81,25 bis 86,12 Proc. Kohlenstoff, 13,54 bis 13,13 Proc. Wasserstoff und 5,20 bis 0,75 Proc. Sauerstoff.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1620.
2) Z. rusk. chim. obsc. 13 p. 179; Chem. Centralbl. 1881 p. 609.

Einzelne Theile entsprechen der Formel $C_{13}H_{22}O$, d. h. einem der höheren Homologe des Kamphers. Das kaukasische Erdöl enthält somit ausser den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} auch Sauerstoff haltige Verbindungen, sowie Kohlenwasserstoffe, welche kohlenstoffreicher sind als C_nH_{2n}, darunter jedenfalls solche der Formel C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4}. — Die Kohlenwasserstoffe des kaukasischen und amerikanischen Erdöles gehen nach G. Gustavson[1]) keine direkten Verbindungen mit Bromaluminium ein, wie Benzol und dessen Homologe, sondern zersplittern (vgl. Jahresb. 1880 S. 847).

Der Apparat zur unmittelbaren Prüfung des Erdöles auf seine Explosibilität von R. Vette in Wien (* D. R. P. Nr. 15,492) sucht diejenigen Zustände nachzuahmen, welche bei Entzündung der in dem Behälter einer brennenden Lampe sich bildenden Dünste entstehen. Die bisherigen Prüfapparate ermitteln den Temperaturgrad, bei welchem die ersten entzündlichen Hauche aus dem Erdöl sich entbinden, während aber gefahrvoll erst die Dünste sind, welche dem Erdöl bei stärkerem Erwärmen entströmen. Angestellten Versuchen zufolge besteht nun durchweg keine bestimmte Beziehung zwischen dem Temperaturgrade der ersten und der gefahrvollen Dampfbildung, deren Ermittelung ja doch das Endziel jeder Prüfung ist. Zu diesem Zweck müssen die durch die Dochtwärme, welche die Hauptursache der Dampfbildung im Lampenbehälter ist, entwickelten Dämpfe auf derjenigen Temperatur erhalten werden, welche in der die Lampe umgebenden Luft wirklich obwalten kann. Es wird zunächst das untere, bis zur Spitze der Marke *a* (Fig. 229 und 230) gefüllte Wasserbad *A* auf die Prüfungstemperatur, wie sie die in der Lampe unterhalb des Brenners erreichte Dochtwärme vorschreibt, somit gewöhnlichen Verhältnissen entsprechend auf 30 bis 35° erwärmt. Nun wird die zuvor in das Wasserbad gesenkte und damit durch Bajonnetverschluss verbundene kleine Erdölschale *B* bis zur Spitze des darin befestigten Stiftes gefüllt, darauf rasch der Mantel *C* aufgesetzt, welcher von einem zweiten Wasserbade *D* mit eingesenktem Thermometer und Rührer *c* umschlossen ist. Das Wasser in *D* wird auf 20°, durchschnittliche Zimmertemperatur, mit derselben Spiritusflamme angewärmt. Nun überlässt man den Apparat, die Temperaturen der Wasserbäder auf der anfänglichen Höhe enthaltend, etwa 15 Minuten sich selbst, zieht nach Verlauf von je 5 Minuten den im Dunstcylinder befindlichen Mischer *d* sanft einige Male auf und ab und führt dann die inzwischen in Stand gesetzte Zündflamme *e* durch rasches Zurückziehen des Griffes *f* ein. Hierauf beurtheilt man, ob die gebildeten Oeldünste im Cylinder überhaupt eine Reaction bezieh. eine kräftige Wirkung verursachen, welch letztere sich durch Hebung des oberen belasteten Ventiles *g* ankündigt. Es bleibt noch zu ermitteln, welchen Druck ein Lampenbehälter im Durchschnitt auf 1 Quadratcentim. aushalten kann, wonach die Belastung

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 2619.

des Ventiles zu reguliren wäre. Auch die Einrichtung für elektrische Entzündung des Inhaltes von *C* ist leicht bewerkstelligt.

Der Apparat zur Prüfung des Erdöles auf seine Entzündungstemperatur, genannt „Taucher", von O. Braun in Berlin (*D. R. P. Nr. 14022) besteht aus einem 75 Kubikcentim. fassenden Glascylinder *a* (Fig. 231), an welchen oben das Rohr *b* mit der rechtwinkligen Krümmung bei *c*, unten das 2mal im rechten Winkel

Fig. 229.

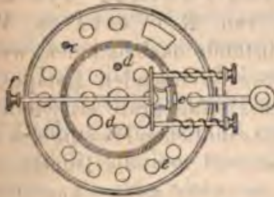


Fig. 230.

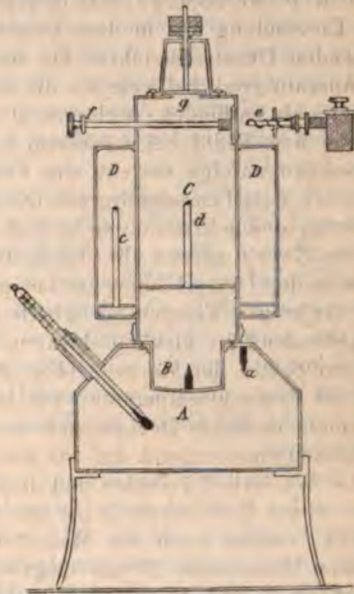
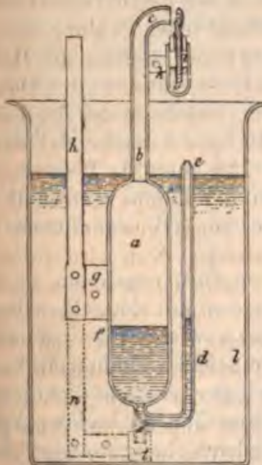


Fig. 231.



gebogene Rohr *d* angeschmolzen ist und welcher bis zur Marke *f* 25 Kubikcentim. fasst. An dem Rohr *b* ist ein Erdöl- oder Spirituslämpchen *i* durch die elastische Kammer *k* so befestigt, dass das Flämmchen dicht vor der Oeffnung von *b* brennt. Das Ganze wird mit Hilfe der elastischen Klammer *g* und der Stange *h* in dem Becherglase *l* schwebend gehalten. Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt: Man füllt das Becherglas *l* mit Wasser von der Untersuchungstemperatur, giesst von dem zu prüfenden Erdöl bis zur Marke *f* in *a* und stellt nun das Ganze so tief in das warme Wasser, dass die Oeffnung *e* des Rohres *d* etwa 1 Centim. darüber hervorragt. Man sorgt jetzt durch

eine regulirte Lampe oder durch Zugiessen heissen Wassers und Umrühren dafür, dass die Temperatur 5 Minuten unverändert bleibt; alsdann zündet man das Lämpchen *i* an und bringt *e* etwa 1 Centim. tief unter die Wasseroberfläche durch Nachgiessen warmen Wassers, durch Heben von *l* oder durch Herabschieben von *a* in oder mit der Klammer *g*. Das Wasser dringt jetzt durch Rohr *e* und *d* ein und die aus *a* durch *b* entweichende Luft wird in das Zündflämmchen geblasen. Ist das Luftgemisch explosiv, so schlägt die Flamme in *a* hinein und *i* erlischt. Es ist wesentlich, dass die Temperatur des Wasserbades immer eine bestimmte Zeit, beispielsweise 5 Minuten, auf das eingetauchte Instrument wirke, damit die Luft Zeit hat, sich mit den Dämpfen zu sättigen, und durchaus nothwendig ist es, dass der Luftraum von *a* stets vollständig untergetaucht werde, damit sich nicht an der kälteren Stelle die Dämpfe wieder niederschlagen. Wenn die Aufsuchung der Explosionstemperatur die Aufgabe ist, so treten an die Stelle des Rohres *d* die in der Figur punktirt angedeuteten Aenderungen. Ein kurzes conisches Röhrchen *s* ist an den Glascylinder *a* angeschmolzen; ein nicht ganz durchbohrter Kork *t* wird durch eine an der Verlängerung der Stange *h* befestigte Klammer *n* gehalten. Bei dem Versuch mit dem so abgeänderten Apparat wird dann, um die Luft aus *a* zum Zündflämmchen zu treiben, *a* so viel gehoben, dass *s* aus dem Kork heraustritt. Hat zum ersten Mal keine Explosion stattgefunden, so erhöht man die Temperatur des Wasserbades, löscht das Lämpchen *i* aus oder dreht es zur Seite und hebt den ganzen Apparat mit *h* so hoch, bis *f* eben über die Wasserfläche kommt, um das eingetretene Wasser zu entfernen; dann verschliesst man *s* durch ein weiteres Heben von *h*, während *a* festgehalten wird, senkt das Ganze ins Wasser wie vorher und der Apparat ist wieder bereit.

Nach weiterer Mittheilung von O. Braun[1]) ergab ein solcher Apparat bei 8 auf einander folgenden Versuchen mit demselben Erdöl Resultate, welche nur um 0,1° von einander abwichen; trotzdem hat das Reichsgesundheitsamt den Apparat zur officiellen Einführung nicht empfohlen wegen der Zerbrechlichkeit und der grossen technischen Schwierigkeit, welche ohne Zweifel für die aus Glas geblasenen Apparate besteht, eine grössere Anzahl genau gleich herzustellen. Man könnte allerdings diesen Apparat auch aus Metall zusammensetzen, Braun wollte aber in erster Linie einen Apparat herstellen, welcher absichtliche Täuschung ausschliesst, was namentlich bei dem Abel'schen Apparat (Jahresb. 1880 S. 857), welcher seit dem 1. Januar 1880 in England eingeführt ist, nicht der Fall ist. Beim Bernstein'schen Apparat (Jahresb. 1880 S. 854) hat ein Verschieben des Flämmchens um 1 Millim. einen Einfluss auf die Temperatur von 3 bis 4°. Zudem hat er den Uebelstand, dass er nicht überall untersucht werden kann und namentlich nicht, während er im Gange ist, und dass er das Zündflämm-

1) Sitzungsber. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1881 p. 212.

chen aus dem zu untersuchenden Erdöl speist. Wenn ein gutwilliger Experimentator den Versuch für sich macht, schadet es nichts; wenn aber zwei Leute über die Qualität von Erdöl streiten, ob es bestimmten Bedingungen entspricht oder nicht, wenn es z. B. nahe an der Grenze ist, der Eine ein Interesse hat, es für gut, der Andere, es für schlecht zu erklären, so kann diess mit der grössten Einfachheit dadurch erzielt werden, dass man den Docht entweder mit Naphta, oder einem schweren Oel tränkt; dies hat einen solchen Einfluss, dass die Temperatur dadurch um mehrere Grad beeinflusst wird. O. Braun hat nun einen Apparat construirt, welcher in allen Theilen zugänglich ist. Derselbe besteht aus einem 6 Kilo schweren Block *A* (Fig. 232 und 233) von Gussstahl, in welchem eine Höhlung *B E* von 65 Millim. Durchmesser

Fig. 232.

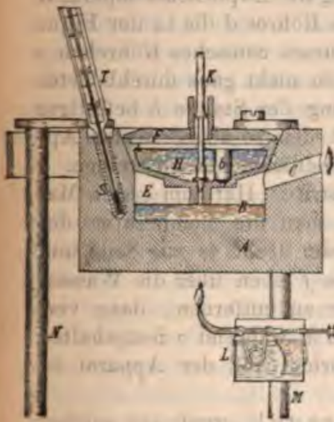
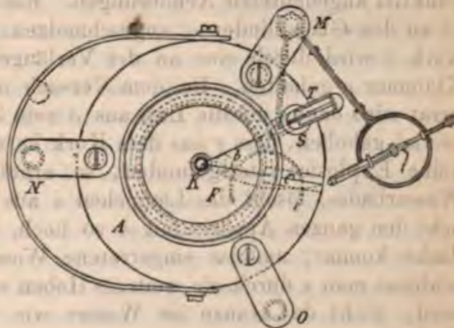


Fig. 233.



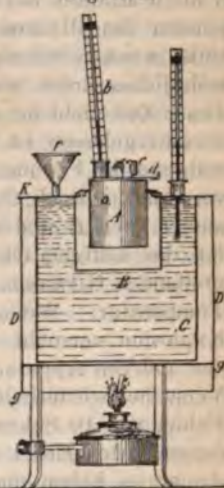
und 45 Millim. Tiefe eingedreht ist. Oben ist diese conisch erweitert und steht hier ein Gefäss *H* von Bronze eingeschliffen. Dasselbe hat einen nach der Mitte geneigten Boden und trägt in einer mittleren Oeffnung einen Verschluss *K* aus Kork im Glasdeckel *F*. In diesem Einsatzgefäss *H* ist ein kleiner Hohlcylinder *b* befestigt, welcher als Maass dient. Das Ganze ruht auf Beinen *M*, *N* und *O*, welche von dem Stahlblock abstehen, so dass die an dem einen der Füsse angebrachte Lampe *L* empor geschoben werden kann vor das Loch *C*, welches schief nach oben gerichtet ist. Der Apparat hat nur ein Thermometer *T* in einer Bohrung *S*, welche mit Erdöl gefüllt ist, so dass das Thermometer die Temperatur des Blockes *A* anzeigt. Ein solcher Stahlblock — besser wäre noch ein Kupferblock — ist sehr leicht auf constanter Temperatur zu erhalten. Man kann mit Hilfe eines Erdöllämpchens die Temperatur innerhalb 0,1° vollkommen genau erhalten und so genau sind auch die Resultate des Apparates. Man nimmt den Glasdeckel *F* ab und giesst in das Gefäss *H* 25 Kubikcentim. Erdöl, indem man ein-

fach einfüllt, bis Erdöl in das kleine Gefäss *b* übergetreten ist. So nimmt man den Ueberschuss mit einer Pipette aus dem Gefäss *b*, so dass man ohne hinzusehen das richtige Maass einfüllen kann. Dann hebt man den Stöpsel *K*, lässt die ersten 25 Kubikcentim. herunterfliessen und verschliesst alsdann wieder das Gefäss. Nun giesst man nochmals 25 Kubikcentim. hinein, legt den Glasdeckel auf und nach 3 bis 5 Minuten hat das heruntergeflossene Erdöl vollkommen die Temperatur des Blockes *A* angenommen. Die Temperatur des Blockes sinkt, wenn es sich nicht um hohe Temperaturen handelt, sondern um gewöhnliches Erdöl, welches bei 28° schon explodirt, wenn man während dieser Zeit nicht heizt, nur um 0,3°. Nachdem die erste Portion Erdöl heruntergelassen ist, sieht man nach der Uhr und wartet 10 Minuten; während die Flamme ruhig darunter brennt, dreht man das Flämmchen vor das Zündloch *C* und zieht den Stöpsel *K*. Nun fliesst das Erdöl aus *H* nach *E* und verdrängt die Luft durch *C* nach der Zündflamme. Ist das Luftgemisch explosiv, so erlischt die Flamme unter einem pfeifenden Geräusch. Die Zeit spielt eine ebenso grosse Rolle als die Temperatur. Wenn man sich um 10 Sekunden irrt und zu früh die Explosion versucht, so ist dies nur ein Fehler von $^1/_{60}$, während bei den anderen Apparaten, namentlich bei dem Abel'schen, wo man die Versuche wiederholt in Zeiten von 1 bis 2 Minuten, ja ebensolche Fehler von 10 Sekunden vorkommen können. Wenn man die verschiedenen Sorten Erdöl nimmt, welche alle den Abel-Test des englischen Apparates haben und die bei einer Temperatur von 23,3° die ersten brennbaren Dämpfe ergeben, und man untersucht das Erdöl mit diesem Apparat, so findet man, dass die Angaben sämmtlich höher sind. Welchen Vortheil wir von der Einführung eines Explosionsapparates haben würden, zeigt folgende Ueberlegung: Wenn die Amerikaner 10 Sorten Erdöl, welche sämmtlich den Abel-Test von 23,3° besitzen, mit einem Explosionsapparat, z. B. mit diesem Block, untersuchten, so würden sie bei allen 10 Sorten die Entzündungstemperatur höher finden als 23,3°, und zwar könnte es vorkommen, dass alle 10 Sorten verschieden sind, etwa von Grad zu Grad steigend von 26 bis 36°. Wäre nun in Deutschland die Zulässigkeitsgrenze auf 29° festgesetzt, so würden nur die Sorten von 29° aufwärts bis 36° nach Deutschland gebracht werden und die geringeren Sorten von 26° bis 29° würden die Engländer nehmen, ohne sich zu beschweren; denn sie hätten ja sämmtlich den Abel-Test. Wir würden also ohne Preiserhöhung das bessere Erdöl bekommen.

Bei dem bereits (S. 1006) erwähnten des nunmehr auch für Deutschland vorgeschriebenen Prüfungsapparates von Abel ist in einem kupfernen, auf eisernem Dreifuss sitzenden cylindrischen Mantel *D* (Fig. 23– S. 1009) das aus den beiden kupfernen Cylindern *B* und *C* bestehende Wasserbad so eingesetzt, dass dasselbe, während es unten auf dem eisernen Ringe *g* aufsitzt, mit der aufgelötheten runden Kupferplatte *K* zugleich den Mantel *D* oben abschliesst. In der Mitte der Platte *K* befindet sich

eine kreisförmige, zur Verhinderung der Wärmeleitung mit einem Ebonitring eingefasste Oeffnung, in welche der aus Messing oder Kanonenmetall gefertigte Oelbehälter *A*, in das Luftbad *B* herabhängend, eingesetzt wird. Dieser Behälter *A* trägt im Innern eine Einfüllmarke *a* und ist mit einem dicht schliessenden Deckel versehen, durch welchen das Thermometer *b* bis ins Innere hinabreicht. Auf dem Deckel ist ferner noch, in zwei Stützen um eine horizontale Achse beweglich, das kleine, mit verlängerter Schnauze versehene Oellämpchen *c* aufgehängt. Schliesslich befinden sich im Deckel noch drei rechteckige Oeffnungen, eine in der Mitte von 10 × 13 Millim. und zwei von je 5 × 7 Millim., welche durch einen mit entsprechenden Ausschnitten versehenen Schieber *d* geschlossen und geöffnet werden können. Beim Aufziehen des Schiebers wird nun durch einen an demselben sitzenden Stift das bewegliche Lämpchen *c* so auf die Seite gekippt, dass seine Schnauze gerade bis auf die mittlere frei werdende Oeffnung des Deckels hinabreicht; beim Zurückschieben des Schiebers kehrt, gleichzeitig mit dem Schliessen der Deckelöffnungen, das Lämpchen wieder in seine aufrechte Lage zurück. Eine neuere Ausgabe des Apparates ist für Leuchtgas eingerichtet, welches statt des Oellämpchens als Zündungsmittel dient, und unterscheidet sich diese Construktion von der beschriebenen nur dadurch, dass zwischen den beiden Trägern auf dem Deckel statt des Lämpchens eine hohle Achse sich dreht, welche in ihrer Mitte in eine kleine, einer Löthrohrspitze ähnliche Metalldüse abzweigt und an ihrem einen Ende durch einfaches Ueberziehen eines Gummischlauches mit der Gasleitung in Verbindung gebracht wird. Nachdem das Wasserbad *C*, welches durch Trichter *f* mit Wasser voll gefüllt wird, bis letzteres durch eine in *K* befindliche Ausmündung wieder abfliesst, auf etwa 54° erwärmt ist, wird der Behälter *A* bis zur Marke mit dem zu prüfenden Oel gefüllt, mit dem Deckel verschlossen und in den Luftraum *B* eingesetzt. Der Docht des mit Rüböl gespeisten Lämpchens *c* ist so zu beschneiden, dass er ein nicht ganz 4 Millim. langes Flämmchen liefert. Sobald das Thermometer *b* etwa 19° erreicht hat, beginnt man mit der Prüfung, welche darin besteht, dass man von 1 zu 1° oder 2 zu 2° den Schieber *d* öffnet und schliesst und dadurch das oben beschriebene Spiel des Lämpchens bewirkt. Dieses Oeffnen und Schliessen soll nach der englischen Gebrauchsanweisung so geschehen, dass der Schieber während dreier Schwingungen eines für diesen Zweck aufgestellten Pendels langsam aufgezogen und während der vierten Schwingung rasch wieder geschlossen wird. Die Temperatur, bei welcher man während eines solchen Oeffnens

Fig. 234.



Entflammung des im oberen Theil von *A* befindlichen Gasgemisches bemerkt, gilt als Entflammungspunkt. Es wird noch angegeben, bei Prüfung sehr flüchtiger Sorten den Luftraum *B* mit kaltem Wasser zu füllen und bei sehr schweren Oelen dieses Wasser von vorn herein auf etwa 50° zu erhitzen.

C. Engler und R. Haass[1]) zeigen, das zwischen Refraction und Entzündlichkeit von Erdölsorten kein regelmässiger Zusammenhang besteht. Aus ihren Versuchen folgt, dass die nichtamerikanischen Sorten, mit Ausnahme des Elsässer Oeles, durchgängig etwas grössere Brechungswinkel zeigen, was offenbar mit grösserem Gehalte dieser Sorten an schwereren Kohlenwasserstoffen, bezieh. im russisch-kaukasischen Oel mit dem Zurücktreten der Harzbestandtheile, zusammenhängt. Ferner wird ersichtlich, dass Entflammungspunkt und Refraction nicht nur nicht parallel laufen, sondern geradezu in umgekehrtem Verhältniss zu einander stehen können, wie bei dem hannoverschen und elsässer Oel, wo dem ersteren mit der stärkeren Refraction der niedrigere Entflammungspunkt, dem letzteren mit der schwächeren Refraction der erheblich höhere Entflammungspunkt zukommt. Damit scheint die ganze Zusammenhangslosigkeit zwischen Refraction und der durch den Entflammungspunkt ausgedrückten Feuergefährlichkeit der Erdöle zur Genüge nachgewiesen zu sein. Aber selbst wenn die Refraction in irgend einem regelmässigen Verhältniss zur Entflammbarkeit stände, so wäre nicht einzusehen, was mit einer Bestimmungsmethode gewonnen sein soll, welche auf den Entflammungspunkt nur indirekt schliessen lässt. Da die Refraction den einzelnen Kohlenwasserstoffen in verschiedener Grösse zukommt, so kann der gefundene Brechungsindex doch immer nur das Mittel der diesen einzelnen Bestandtheilen entsprechenden Brechungswinkel sein und es ergiebt sich hieraus schon, dass aus dem Brechungswinkel einer Erdölsorte auch nicht einmal ein Schluss auf deren Beschaffenheit im Allgemeinen erlaubt ist, bezieh. ein auch nur annähernder Anhalt für das Mengenverhältniss leichter und schwerer flüchtiger Bestandtheile, ebenso wenig wie bisher aus dem spec. Gewicht, gewonnen werden kann. Die Abhängigkeit der Entzündlichkeit der Erdölsorten vom Siedepunkt muss als eine durchaus unregelmässige und unzuverlässige Beziehung bezeichnet werden, da die oft nur spurenweisen Antheile der die Entflammbarkeit bedingenden naphtaartigen Beimengungen sich der Beobachtung beim Destilliren entziehen. In noch höherem Grade gilt dies von dem spec. Gewicht. Diese Methode zur Beurtheilung der Feuergefährlichkeit eines Erdöles ist bekanntlich die denkbar unsicherste und unrichtigste, da sich die heterogensten Gemische von gleichem spec. Gewicht mit Leichtigkeit herstellen lassen und es doch gerade die Aufgabe der Erdöluntersuchung ist, die in neuerer Zeit bei amerikanischen Oelen in Folge Mischungsänderung eingetretene Verschlechterung zu erkennen. Somit können die 3 physikalischen Eigenschaften: Re-

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. 362.

fraction, spec. Gewicht und Siedepunkt, weder jede einzelne für sich, noch selbst alle drei im Zusammenhang genügende Anhaltspunkte für die Brauchbarkeit eines Erdöles geben.

Den Anlass zu Explosionen von Erdöl und anderen brennbaren Flüssigkeiten untersuchte R. Weber[1]). Das bei der Rectification des Rohöles erhaltene erste, die flüchtigsten der condensirbaren Bestandtheile einschliessende, Produkt führt den Namen Rohnaphta. Dasselbe ist meistens farblos, oft wasserklar und hat einen unangenehmen Geruch, von Nebenbestandtheilen des Rohöles herrührend, welche bei der weiteren Verarbeitung ausgeschieden werden. Das Rohöl giebt nun 10 bis 15 Proc. Rohnaphta und bei der jetzt in Amerika stattfindenden Tagesproduktion von 72,000 Fässern, d. s. etwa 10,000 Tonnen, kann täglich die ungeheuere Menge von gegen 1000 Tonnen dieses Produktes gewonnen werden. Aus der Rohnaphta werden durch fractionirte Destillation die ihrer Flüchtigkeit nach sich folgenden Fabrikate: Gasolin, Benzin, Ligroin und Putzöl erzeugt. Ein sehr grosser Uebelstand ist nun die Flüchtigkeit und die durch ihre leichte Verdampfbarkeit bedingte grössere Gefährlichkeit solcher Oele. Man hat vorgegeben, völlig ungefährliche Leuchtöle dieser Art herstellen zu können, und schon vor mehr als 10 Jahren ging von Amerika das Gerücht von nichtexplodirenden Naphtaarten aus (vgl. Jahresb. 1872 S. 841), doch können die angewendeten Mittel, Salz, Alkohol, Zwiebeln, Cyankalium u. dgl. nie diesen Erfolg haben. Die Versuche von Weber bestätigen nun, dass aus diesen Oelen entwickelte Dämpfe mit Luft gemischt nur dann zur Explosion führen, wenn sie im richtigen Mischungsverhältniss zu einanderstehen. Daher sind Dämpfe, wie sie sich in theilweise gefüllten Behältern entwickeln, wegen des vorhandenen Dampfüberschusses nicht explosionsfähig und ohne Gefahr wird das vielfach gebräuchliche Verlöthen der Benzinbehälter vollführt. Dagegen können scheinbar leere Behälter grosse Gefahren bringen. Ein schwerer Unglücksfall ereignete sich kürzlich, als man versuchte, einen Leck in einem eisernen, zum Transporte von Benzin benutzten Fasse durch Loth zu schliessen. Das Fass explodirte in Folge eines kleinen Dampfrestes jenes Oeles. Sehr gefahrvoll ist es, Räume, worin auch nur geringe Mengen von Benzin verdampft sind, mit Licht zu betreten, weil die wenig Benzin enthaltenden Dampfgemische gerade explosionsfähig sein können, wogegen reichlichere Mengen verdampften Gasolins oder Benzins zwar mächtige, verheerende Flammen, aber geringere Explosionswirkungen hervorrufen. Bei den Gasolin-Luftgas-Apparaten ist anzurathen, dem Dampfbildungsraume möglichst kleine Abmessungen zu geben und darauf zu halten, dass der Gasolinvorrath darin nicht ausgeht.

Diesen entsprechende Erscheinungen treten auch bei dem wesentlich schwerer flüchtigen Leuchtpetroleum auf, indem auch hier sowohl die Bildung gefahrvoller, als auch solcher Dunstgemische statt hat, welche

1) Dingl. Journ. 241 p. 277 und 383.

nicht allein durch einen Mangel, sondern auch durch einen Ueberschus an Oeldampf gefahrlos sind. Die Leuchtöle lassen sich in zwei Gruppen theilen, nämlich in die gewöhnlichen, die Masseneinfuhr bildenden Oele, welche oft schon bei Luftwärme entzündliche Dämpfe abgeben, und in solche, bei welchen derartige Dünste erst bei stärkerer Erwärmung sich entbinden. Zu letzteren gehört das als Kaiseröl bekannte inländische Fabrikat, sowie das von Amerika eingeführte sogenannte Astralöl. Diese Oele sind Gemische von Kohlenwasserstoffen der höheren Glieder der Gruppe $C_n H_{n2+2}$. Ein ungefähres Bild ihrer Zusammensetzung gewährt die fractionirte Destillation, wobei man die Theile nach den Temperaturen ihres Ueberdestillirens klassificirt. Derartige Versuche geben indessen nur ein ungefähres Bild der Zusammensetzung, indem die schwerer flüchtigen Oele die leichtflüchtigen derart beeinflussen, dass sie schwieriger, als wenn sie unvermischt wären, übergehen, und auch die schweren Oele beim Siedepunkt der leichteren theilweise abdunsten. Dazu kommt, dass, wie den Oelraffineuren sehr bekannt, die Oele beim Destilliren sich verändern, d. h. in leichte und schwere sich spalten. Die beigemischten leichten Oele haben den Zweck, den Verbrennungsvorgang der schweren zu erleichtern, und sind um deswillen in dem mit einem grösseren Bestande hochsiedender Produkte behafteten Leuchtöle nicht wohl entbehrlich. Darauf beruhen die Ursachen der Klagen über die schlechte Beschaffenheit des vor einigen Jahren aus Amerika eingeführten Petroleums, welches aus dem in den nördlichen Oeldistrikten (Bradford) gewonnenen Rohöl bereitet war und von dem durch theilweise Erschöpfung der Rohölquellen der älteren südlichen Distrikte (Parkers Landing) sich dadurch unterscheidet, dass diese Rohöle im Vergleiche zu den älteren wesentlich grössere Mengen schwererer Kohlenwasserstoffe enthalten, deren Verwendung ja doch angestrebt werden muss. Der einerseits grössere, andererseits geringere Gehalt der Leuchtöle an diesen leichtflüchtigen Bestandtheilen bedingt den verschiedenen Gefahrzustand derselben. Die zweite Gruppe der Leuchtöle (Kaiseröl, Astralöl) besteht im Wesentlichen aus Oelen mittleren Flüchtigkeitsgrades und enthält erheblich geringere Mengen von den leichter verdampfenden Oelen. Ein sehr wichtiger Umstand ist es nun, dass die naphtaartigen Oele an ihrer Verflüchtigung durch das Uebermaass der schweren sehr behindert werden (vgl. Jahresb. 1871 S. 865).

Die bei Versuchen mit Abel's Apparat (S. 1009) sich ergebenden ersten Spuren entzündbarer Dämpfe sind nun an sich noch nicht gefahrbringend und schliesst ein Oel, auf diese angezeigte Temperatur erwärmt, im praktischen Gebrauch noch keine Gefahr in sich. Die Gefahren treten erst bei stärkerer Erhitzung des Oeles ein. Entsprechende Versuche ergaben, dass aus den Oelen von 14, 15, 17, 19° Abel-test bei den in Zimmern leicht stattfindenden Temperaturen von 25 bis 30° wohl Dampfmengen sich bilden können, deren Entzündung Detonationsgefahr nach sich zieht. Bei höherer Temperatur (40 bis 45°), wie solche wohl an der Decke stark geheizter Räume eintreten kann, insbesondere bei

noch intensiverer Erwärmung tritt eine starke, die Gefahr nunmehr ausschliessende Dunstbildung ein. Bei Oelen von 22 bis 29° Abel-test hat die Dampfbildung noch bei 25° nicht wohl einen gefährlichen Charakter; allmählich steigert sich die Wirkung und sehr stark werden bei 40° die Detonationswirkungen der Oele von 22 bis 26° Abel-test. Erst bei 50° tritt dann abschwächende Uebersättigung ein. Das Kaiseröl entwickelt selbst bei Temperaturen bis 40° keine gefährlichen Dampfgemische. In aussergewöhnlichen Temperaturen (45 bis 50°) kommen dann aber stark reagirende Dunstgebilde zum Vorschein. Es ergiebt sich ferner, wie mit dem ersten Beginne der Dampfbildung (Abel-test) bei steigender Temperatur der in der Dunstbildung beruhende Gefahrzustand sich allmählich entwickelt, dann aber in Folge der Uebersättigung wiederabnimmt. Im grossen und ganzen geben die Oele, wenn sie etwa 10° über ihren Abel-test erhitzt sind, Anlass zur Bildung gefahrbringender Dämpfe. Demnach erscheint es kaum gerechtfertigt, den Temperaturgrad der ersten Dampfentwicklung als das unmittelbare Kriterium stattfindender Gefährlichkeit zu erachten; dieser Gefahrpunkt liegt vielmehr um etwa 10° höher als der Punkt jener ersten Dunstbildung.

Bei der Bildung des Dunstgemisches in den Erdöllampen spielt der Brenner die Hauptrolle und liegt eine wichtige Quelle der Dunstbildung in dem mit Oel genässten Dochte. Bei guten Brennern, welche sich auch von aussen kalt anfühlten, stellte sich bei einer Lufttemperatur von etwa 24° die Dochtwärme auf etwa 35°, bei den stark heiss brennenden Flachbrennern bis 50°, ja selbst 60°. Die Metalltemperatur lag vielfach 10 bis 15° über der des Dochtes. Hiernach ist die niedere Temperatur der Brenner sehr wichtig; werden hierin Fehler gemacht, so geben selbst gute Oele zu Gefahrzuständen unter ungünstigen Verhältnissen Anlass. Es tritt die Beschaffenheit des Oeles erst dann schützend auf, wenn diese Oele den Charakter der sehr schwer flüchtigen, besitzen. Ein fernerer sehr wichtiger Umstand beruht in der Temperatur der Luft, worin die Lampe brennt, und zwar nicht sowohl lediglich darin, dass die Dampfbildung des Oeles im Behälter dadurch begünstigt, sondern dass die durch den erwärmten Docht gebildeten Dünste an ihrer Condensation gehindert werden. Entsprechende Versuche mit Lampen ergaben, dass leichte Oele von 15 bis 19° Abel-test schon bei den niederen Lufttemperaturen (20 bis 24°) in den Lampenbehältern recht heftig reagirende Oeldünste erzeugen. Oele über 21 bis 24° Abel-test geben bei den niederen Lufttemperaturen (20°) zwar milder auftretende Reactionen; allein bei gesteigerter Wärme, schon bei 23 bis 24°, mehr noch bei 30°, ist die Reaction so heftig, dass die Flamme der Versuchslampe erlosch. Dies trat selbst noch bei den immerhin hochgradigen Oelen von 26° Abel-test in 30 bis 31° Lufttemperatur ein. In höheren Temperaturen, denen Hängelampen in heissen Wohn- und Versammlungsräumen wohl ausgesetzt sind, erfolgt eine die Ungefährlichkeit bedingende Uebersättigung. Auch in heissen Klimaten mag letzterer Umstand bei der dort öfter vorkommenden Anwendung leichter Oele Explosionen

abwenden. Bei den schwerer flüchtigen Oelen trat schon in recht warmer Lufttemperatur, bis 30° hinaufreichend, noch keine bedenkliche Dunstbildung ein; dagegen zeigen sich bei ungewöhnlich hohen Wärmegraden (38 bis 50°) gefahrbringende Dunstgemische. Es geht hieraus hervor, dass eine starke Erwärmung der Lampen, wie es bei Küchenlampen nur zu oft geschieht, wenn solche auf den Ofen oder den heissen Herd gesetzt werden, selbst dann noch gefahrbringend ist, wenn sie mit den besten Oelen gespeist sind.

Die Entzündung der Bassindämpfe kann naturgemäss nur durch die Flamme erfolgen und kann nur dann stattfinden, wenn eine Verbindung vom Oelbehälter zur Flamme vorhanden ist. Diese ist nun aber durch die oft weiten Oeffnungen im Brennerboden gegeben, durch welche das vom Docht herabsickernde Oel in's Bassin zurücktropfen soll. Diese Oeffnungen haben zuweilen mehrere Millimeter in ihrer Abmessung und sind dann wohl geeignet, die Rückzündung der dem Behälter entsteigenden Dämpfe zu ermöglichen. Wenn man nun einerseits die Sorglosigkeit, mit der diese grossen Verbindungsöffnungen angesehen werden, in Betracht zieht und dabei doch an die immerhin kleine Zahl von Unglücksfällen, verursacht durch Rückentzündung, denkt, so muss man anerkennen, dass glücklicherweise ein Zusammentreffen vieler ungünstiger Umstände dazu gehört, damit die wohl recht oft im Behälter vorhandenen gefahrvollen Dünste zur Entzündung gelangen. Gefahrbringende Umstände der Art sind nun das Heraustreiben jener Dämpfe durch Eingiessen frischen Petroleums, das Herabdrücken der Flamme durch Ausblasen sowie durch starkes Bewegen der Lampe. Sehr gefährlich kann auch das Putzen brennender Lampen werden, indem leicht durch jene Oeffnungen in den Behälter gelangende, brennende Dochtschnuppen dort eine Entzündung der Gase herbeiführen. Es ist daher Pflicht der Lampenfabrikanten, diesen Umstand in Betracht zu ziehen, und es sind jetzt auch Brenner ausgeführt worden, bei denen durch entsprechende Abdichtung, durch Anbringung hydraulischer Verschlüsse (S. 1016), durch Verkleinerung der Gefässe, aus denen unmittelbar der Docht das Oel aufsaugt, diesem wichtigen, die Gefahr sehr wesentlich abmindernden Umstande Rechnung getragen worden ist. Gefahrvolle Verbindungskanäle bilden sich, wenn die Dochte die Hülsen nicht vollständig erfüllen, so dass schlotartige Oeffnungen zwischen dem Flammenrande und dem Dampfraume des Behälters vorhanden sind. Solche Kanäle führen die Dünste der Flamme noch näher als die Oeffnungen im Brennerboden. Die ganze Einrichtung der Brenner muss auf die Vermeidung des Heissbrennens abzielen. Dies wird durch eine geschickt zur Flamme geleitete Luftzuführung bewirkt und durch genügend weite Luftzuleitungskanäle am unteren Theile des Brenners erreicht. Weiter muss angestrebt werden, dass die Flamme den Metalltheilen des Brenners möglichst fern bleibt; bei den Flachbrennern ist dies nicht gut möglich und tritt bei geringer Verbiegung, bei etwas fehlerhafter Dochtlage u. dgl. sehr leicht ein. Vielfach ist Unheil durch solche Flachbrenner gekommen; doch ist

selbst der bestconstruirte Brenner zum gefährlichen Heissbrennen dadurch zu bringen, dass die äusseren Luftzuführungsöffnungen durch Dochtschnuppen verstopft werden, dass die Flamme zu niedrig geschraubt und der Cylinder nicht richtig eingestellt, nämlich so aufgesetzt wird, dass die Flamme russt.

Um Erdöl, Erdpech u. dgl. in Brennöl zu verwandeln, will F. Rohart in Paris (D. R. P. Nr. 14,924) dieselben einige Stunden mit Kalk erhitzen und dann abdestilliren.

Zur Herstellung von sogenanntem festen Erdöl will P. Dittmar in Petersburg (Engl. P. 1881 Nr. 2058) rohes Erdöl mit 3 bis 5 Proc. Seife versetzen und erforderlichenfalls unter Zusatz von Ozokerit auf 150° erwärmen. Die nach dem Erkalten gebildete gelatinöse Masse soll in gewöhnlichen Holzfässern transportirt werden können, beim Gebrauch aber durch Zusatz einer Säure wieder verflüssigt werden. (Der Vorschlag ist nicht neu, da namentlich Kalkseife schon lange zum Verdicken des Erdöles für Wagenschmiere verwendet ist.)

Lampen.

J. P. Kuhlen u. Söhne in Rheydt (D. R. P. Nr. 11,880) empfehlen die Anwendung von Metallfäden in Verbindung mit Baumwolle, Wolle, Filz oder anderen saugfähigen Stoffen zur Herstellung von Dochten für Erdöl und andere flüssige Brennstoffe. — Nach N. S. Wax in Bremen (D. R. P. Nr. 16,372) werden, um an dem brennenden Dochtende eine intensive Hitze zu erzeugen, und infolge dessen eine sehr helle Flamme zu erhalten, in dasselbe Metallplatten eingelassen, welche so geformt sind, dass sie in dem Docht nicht sinken können. — Zur Herstellung unverbrennlicher Dochte werden nach M. Nesselrode in Berlin (D. R. P. Nr. 13,924) Thonerde, Kaolin, Quarz, Calcium-, Magnesium- oder Aluminiumverbindungen mit Drachenblut und Kolophonium oder anderen Harzen bezw. Knochenmehl, Knochenkohle u. dgl. in Verbindung mit Kali- oder Natronsalpeter, übermangansaurem Kali oder Natron oder anderen sauerstoffreichen Verbindungen innig gemischt und dann mit Wasser versetzt, bis die Masse plastisch und gut knetbar geworden ist. Aus dieser Masse werden die Dochte geformt, an der Luft getrocknet und später langsam einer mässigen ein- bis zweistündigen Glühhitze ausgesetzt. Die Dochte können auch mit Adern aus Asbest durchzogen oder mit Asbestgewebe umgeben werden.

Als Dochtführung für Flachbrenner empfiehlt G. Haller in Ottensen (*D. R. P. Nr. 14,912) mehrere übereinandergelegene und in die Dochthülse eingreifende Triebrädchen, welche durch Zwischenrädchen in demselben Sinne gedreht werden, um dadurch eine gleichmässigere Führung des Dochtes zu erreichen.

A. Rincklake in Braunschweig (*D. R. P. Nr. 14,567) will an Flachdochtbrenner oben hohl ausgeschnittene Dochthülsen anwenden, um dem Mittelpunkt der Flamme mehr Oel zuzuführen, als den

Seitentheilen derselben. — A. Reinitz in Wien (*D. R. P. Nr. 11,551) empfiehlt für Flachdochtbrenner eine zweitheilige Dochtscheide, um dadurch eine leichte Reinigung derselben zu erzielen. — A. Mlekusch in Graz (*D. R. P. Nr. 11,934) construirte Erdölrundbrenner mit die Dochthülse umgebenden Petroleumdampfhülsen.

Bei den Lampencylindern von S. Radlauer in Berlin (*D. R. P. Nr. 12,586) ist das obere Ende geschlossen und nur mit seitlichen Oeffnungen zur Abführung der Verbrennungsgase versehen, um die gewöhnlichen Glimmerblaker u. dgl. überflüssig zu machen. — G. Nerot in Paris (*D. R. P. Nr. 14,532) will Lampencylinder mit innerer, die Verbrennung fördernder Kappe und seitlichen Luftzuführungsöffnungen verwenden. — C. F. E. Grosse in Berlin (*D. R. P. Nr. 12,131) will auf den Lampenschirm einen Schutzcylinder setzen, welcher die ausstrahlende Wärme des eigentlichen Zugcylinders der Lampe abhält.

F. A. Tippner in Dresden (*D. R. P. Nr. 11,925) umgiebt den Oelbehälter mit einem Metallbehälter und füllt den Zwischenraum zwischen beiden mit Sand, um bei etwaigen Explosionen die Flamme durch den Sand zu dämpfen. — Schwintzer und Gräff in Berlin (*D. R. P. Nr. 15,322) verwenden einen gläsernen Oelbehälter, welcher durch einen langen Hals mit dem Brenner verbunden ist. — H. Zorn in Berlin (*D. R. P. Nr. 14,920) und E. Bolten in Düsseldorf (*D. R. P. Nr. 14,018) verbinden den seitlich angebrachten Oelbehälter mittels Heber mit dem Brenner.

Um durch Kühlung des Oeles die Entwicklung von Gasen zu verhüten, ist bei der Lampe von L. G. Massow in Cleveland, Ohio (*D. R. P. Nr. 12,914) zwischen Dochtführung und Oelbehälter ein von Luft durchzogener Zwischenraum gelassen. — Weit besser ist der Sicherheitsverschluss von E. Schuster und H. Baer in Berlin (*D. R. P. Nr. 15,522). Die im Boden der Brenner befindliche kleine Oeffnung (vergl. S. 1014) ist durch einen, bei *c* (Fig. 235) siebartig durchlöcherten napfförmigen Behälter und darüber gestellter Glocke *A* mit zahnartig gezacktem Rande geschlossen. Beim Gebrauch der Lampen füllt sich die Vertiefung *b*, sowohl ausserhalb als auch innerhalb der unten zahnartig ausgezackten Glocke *A*, mit dem überziehenden Erdöl bis zu der mit feinen Löchern versehenen Erhöhung *c* an und in dem Maasse, wie von oben zu dem in der Vertiefung *b* befindlichen Oele neues Oel hinzutritt, fliesst das überziehende Petroleum in den Oelbehälter zurück. (Die kleine Vorrichtung ist zu empfehlen, da sie eine Entzündung der etwa im Oelbehälter entwickelten Gase verhindert.)

Fig. 235.



Rundbrenner für Solaröl und andere schwere Mineralöle (vgl. Jahresb. 1880 S. 867) werden jetzt von Schuster und Baer in Berlin (*D. R. P. Nr. 14,039) mit durchlöcherter Brandkapsel versehen,

welche mittels eines Sternes genau in der Mitte der Flamme gehalten wird. — Quaadt in Berlin (*D. R. P. Nr. 12,795) umgiebt das die Brandscheibe tragende Rohr mit einem aus Wellblech gebogenen Ring, um eine gleichmässige Vertheilung der Luft zu erzielen. — Zur Flammenregulirung und Cylinderstellung verwendet R. Lüders in Görlitz (*D. R. P. Nr. 11,517) eine verschiebbare Krone an Brennern.

Der Erdölbrenner von O. Passow in Wien (*D. R. P. Nr. 11,924) ist aus 6 Flachdochtbrennern *a* (Fig. 236) zusammengesetzt, so dass infolge der den Dochten entsprechenden 6 Ausschnitte in der gewölbten Brennerkappe eine mehrtheilige Flammenkrone erzeugt wird. Die Triebstange mit den beiden Triebrädchen *g* und *g'* ist in passenden horizontalen Schlitzen einer mit dem Brennergehäuse fest verbundenen Kapsel *k* so gelagert, dass sie, soweit es der Raum zwischen den Dochtscheiden gestattet, horizontal um die Brenneraxe gedreht werden kann. Je nachdem nun die Axe *g* nach rechts oder links gedreht wird, kommen die auf dem Ringe *f* befestigten gebogenen Nadeln entweder zum oder ausser Eingriff mit den 6 Dochten, weil der Ring *f* mit den daran befestigten Zahnstangen *h* und *h'* jede Drehung mit der Stange *g* mitmachen muss. Zwei in der Figur nicht angegebene Drahtfedern halten die Axe *g* in der Stellung, bei welcher die Nadeln mit den Dochten im Eingriff stehen.

Fig. 236.



Bei Volldochtbrennern will C. Holzboog in Stuttgart (*D. R. P. Nr. 12,413) durch einen mit vielen Oeffnungen in seinen Wandungen versehenen Brennerkopf in Verbindung mit der aufgesetzten trompetenförmigen Flammenführung eine grosse, weisse und geruchlose Flamme erzeugen.

Zum Anzünden der Erdölbrenner führt N. S. Wax in Bremen (*D. R. P. Nr. 12,548) das brennende Hölzchen durch eine seitliche Oeffnung der Cylinderkrone ein. — J. Hinks in Birmingham (*D. R. P. Nr. 13,817) führt das Streichzündhölzchen durch ein seitliches Rohr ein, an dessen Mündung ein kleines Messer durch Ritzen des Zündholzkopfes die Zündung desselben bewirken soll (vgl. Jahresb. 1880 S. 866).

Bei der Löschvorrichtung von O. Hoffmann in Wittenberg (*D. R. P. Nr. 13,015) schieben sich durch Federdruck zwei durchlöcherte, halbmondförmige Scheiben über den Docht. — Nach J. F. Delaire in Haine, Belgien (*D. R. P. Nr. 15,013), legt sich eine Platte auf den Docht und nach H. Schüssler in Berlin (*D. R. P. Nr. 15,051) schiebt sich die Dochtröhre hoch, sobald ein kleines in einer Schale liegendes Gewicht beim Schiefhalten der Lampe herausfällt. —

Ph. Wenzel in Mainz (*D. R. P. Nr. 14,352) verbindet eine derartige Löschvorrichtung mit einem Schwimmer, so dass die Flamme beim Sinken des Oeles selbstthätig auslöscht.

Auf die Erdöldampflampen von L. Runge in Berlin (*D. R. P. Nr. 12,826 u. 13,229), — P. Schmahl in Biberach (*D. R. P. Nr. 12,716), — J. Schülke in Berlin (*D. R. P. Nr. 13,915), — M. Flürschheim in Gaggenau (*D. R. P. Nr. 12,852), und F. Kösewitz in Hamburg (*D. R. P. Nr. 12,647) mag verwiesen werden, desgleichen auf die Taschenlaternen von E. Köhler in Camenz (*D. R. P. Nr. 13,863), — J. Luckhardt in Berlin (*D. R. P. Nr. 13,437), — A. Guttmann in Berlin (*D. R. P. Nr. 12,757), — C. T. Erber in Brieg (*D. R. P. Nr. 12,461), — A. Frank in München (*D. R. P. Nr. 12,064) und S. Gottlieb in Wien (*D. R. P. Nr. 13,982), sowie auf die Strassenlaternen von J. B. Haggemüller in Landsberg (*D. R. P. Nr. 12,222).

Zur Verhütung des unbefugten Oeffnens der Wetterlampen (vgl. S. 991) will A. Meyer in Berlin (*D. R. P. Nr. 13,960) dieselbe mit einer Bleiplombe versehen, — Gildemeister in Dortmund (*D. R. P. Nr. 13,481) mit einer eigenthümlichen Sperrvorrichtung (vgl. Jahresb. 1880 S. 870).

Leuchtende Farbe (vgl. Jahresb. 1880 S. 953). Die Phosphorescenz von Mineralien beobachtete schon im Jahre 1630 V. Casciorodo zu Bologna. Balduin fand durch Schmelzen von salpetersaurem Kalk den nach ihm benannten Balduin'schen Phosphor, welcher aber nur in der Hitze leuchtet. Canton stellte bereits die Leuchtsteine fast ebenso stark leuchtend her, wie dies heute geschieht. Ein von ihm im Jahre 1764 in eine Glasröhre eingeschmolzenes Stück befindet sich im Besitz von Prof. Tuson in London und hat seine leuchtende Kraft bis heute ungeschwächt behalten. Später beschäftigte sich Becquerel mit der Herstellung dieser Lichtsauger und fand er namentlich die Schwefelverbindungen des Calciums, Strontiums und Baryums wirksam. Diese Versuche hat Balmain fortgesetzt, nach dessen Vorschrift die sogenannte Balmain's leuchtende Farbe in London hergestellt wird. Nach J. Gädicke[1]) stellte John den Leuchtstein her durch Reduction von Schwerspath mit Kohle, Osann desgleichen mit Wasserstoff. Canton glühte Austernschalen mit Schwefelblumen. Der chemischen Zusammensetzung nach sind die Leuchtpulver basisches Schwefelbaryum, Schwefelstrontium oder Schwefelcalcium; die reinen Schwefelverbindungen leuchten gar nicht. Es ist indessen die chemische Zusammensetzung allein nicht maassgebend für die Leuchtkraft, da von zwei Substanzen gleicher Zusammensetzung die eine leuchten kann, während es die andere nicht thut. Es hängt vielmehr das Leuchten ausser von der richtigen chemischen Zusammensetzung noch von einem bestimmten Molecularzustande ab. Daher kommt es auch, dass z. B.

1) Verhandl. der polytechn. Gesellschaft 1881 p. 253.

ein aus gebranntem Perlmutter hergestellter Leuchtstein besser leuchtet als solcher von gebrannten Austernschalen, dass ferner Kalkhydrat ein anderes Resultat liefert als Arragonit, obgleich in allen diesen Fällen Produkte von gleicher chemischer Zusammensetzung erhalten werden. Doch hat Gädicke gefunden, dass man den erforderlichen Molecularzustand auch auf künstlichem Wege bei Anwendung chemisch reiner Stoffe erreichen kann. Die leuchtenden Pulver werden erregt durch künstliche Beleuchtung, namentlich Magnesiumlicht und elektrisches Licht, am besten aber durch Tageslicht. Von den Strahlen des Sonnenspectrums sind am wirksamsten die ultravioletten und violetten; die gelben und rothen Strahlen erregen nicht, schwächen vielmehr die Wirkung der violetten. Die Farbe des ausgestrahlten Lichtes ist unabhängig von der Farbe der erregenden Strahlen, d. h. ein bestimmter Leuchtstein strahlt immer dasselbe Licht aus, gleichviel ob er durch violettes, blaues oder farbloses Licht erregt wird. Diese Farbe ist auch nicht durch bestimmte metallische Zusätze zu erlangen; sie ist vielmehr das Ergebniss eines bestimmten Molecularzustandes des Leuchtsteines. Farbig ist das ausgestrahlte Licht überhaupt nur kurze Zeit. Später haben die Leuchtsteine aller Bereitungsarten alle das gleiche weissliche Licht. Die besten der bis jetzt bekannten Leuchtpulver leuchten etwa 18 Stunden; doch gehört zur Erkennung des letzten schwachen Schimmers völlige Dunkelheit und ein gutes Auge. Bei der praktischen Anwendung dieser Pulver als Farbe empfiehlt sich ein weisser Untergrund in Zinkweiss oder Kreide; dabei darf kein Blei haltiger Firniss angewendet werden, da sich sonst Schwefelblei bilden würde. Ausser für Uhrzifferblätter, Feuerzeugständer, Schlüssellochbleche u. dgl. sollen derartige Anstriche verwendet werden für Seezeichen, Rettungsgürtel, Taucheranzüge, für Schlagbarrieren bei Eisenbahnen u. dgl. Wird die Decke der Eisenbahnwagen damit bestrichen, so genügt dieses den Eintritt der vollen Dunkelheit beim Durchfahren von Tunneln zu verhüten. Wie weit es möglich sein wird, in ähnlicher Weise Pulvermagazine, Kohlengruben u. dgl. zu beleuchten, müssen weitere Versuche zeigen.

Ch. Montigny[1]) empfiehlt zur Erleuchtung der Bergwerke u. dgl. derartige phosphorescirende Schwefelverbindungen in Geissler'schen Röhren zum Leuchten zu bringen.

Leuchtgas.

Die Verbrennungsvorgänge in einem Generatorgasofen von Liegel untersuchte H. Bunte[2]) (vgl. Jahresb. 1880 S. 884). — Merkens[3]) stellte unter Anwendung eines Liegel'schen Ofens Versuche über Gasausbeute der Kohlen aus der Königin-Luisengrube in Oberschlesien an im Vergleich zu englischen Kohlen:

1) Bullet. Acad. Belg. 1880 p. 320.
2) Journ. für Gasbeleuchtung 1881 p. 297.
3) Journ. für Gasbeleuchtung 1881 p. 385 und 421.

Marke der Kohlen	Menge Ctr. zu 50 Kilogrm. Ctr.	Gas-Ausbeute im Ganzen Kubikm.	Koks-Ausbeute im Ganzen Ctr.	Für 1 Ctr. Kohlen Gas gewonnen Kubikm.	Koks für 100 Kilogrm. Kohlen gewonnen Kilogrm.	Für 100 Kilogrm. vergaste Kohlen verfeuert Kilogrm.
Louisengrube	200	2710	121	13,55	60,50	22,75
Englische Kohle u. Louisengrube gemischt . . .	200	2753	129,40	13,76	64,70	21,50
Englische Kohle Prim Rose	200	2840	142	14,20	71	16,50

Demnach lassen sich herstellen: 1000 Kubikm. Gas aus:

a. Kohlen der Louisengrube:

an Kohlen 76,9 Ctr. zu 85 Pf. . . . . = 65,36 Mark
an Koks zur Feuerung 17,50 Ctr. zu 1,50 Mark . . . . . = 26,25 „
hiervon gewonnener Koks 46,50 Ctr. zu 1,50 Mark . . . . = 69,75 „
Herstellungskosten für 1000 Kubikmeter Gas = 21,86 Mark

b. 1000 Kubikm. Gas aus 100 Centner Kohlen der Louisengrube mit 100 Centner englischen Kohlen Nettelsworth Prim Rose:

an Kohlen und zwar:
36,50 Ctr. englische zu 1 Mark . . . . = 36,50 Mark
36,50 Ctr. schlesische zu 0,85 Mark . . . . = 31,00 „
also 73,00 Ctr. Kohlen zu . . . . = 67,50 „
Koks zur Feuerung 15,70 Ctr. zu 1,50 Mark . . . . . . = 23,55 „
hiervon ab für gewonnene Koks 47,23 Ctr. zu 1,50 Mark . . = 70,84 „
Herstellungskosten für 1000 Kubikmeter Gas = 20,21 Mark

c. 1000 Kubikm. Gas aus Nettelsworth Prim Rose:

an Kohlen 70,4 Ctr. zu 1 Mark . . . . = 70,40 Mark
zur Feuerung Koks 11,62 Ctr. zu 1,50 Mark . . . . . . = 17,43 „
hiervon ab für gewonnene Koks 49,98 Ctr. zu 1,50 Mark . . = 74,97 „
Herstellungskosten für 1000 Kubikmeter Gas = 12,86 Mark

Nach diesen Ergebnissen stellen sich die Kosten für 1000 Kubikm. Gas aus englischen Kohlen um 9 Mk. billiger. Bei einer Produktion von etwa 300,000 Kubikm. Gas das Jahr wird die Ausgabe 2700 Mk. weniger betragen.

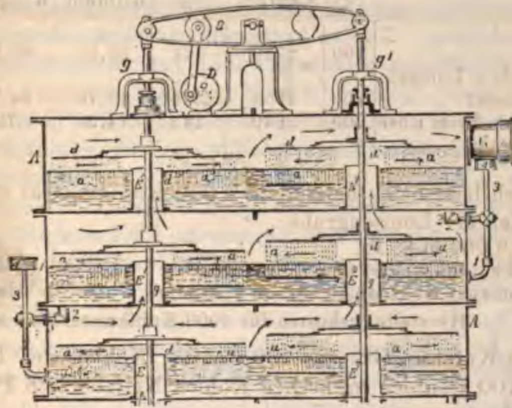
Nach den Erfahrungen von C. Müller[1]) stellen sich die Reparaturkosten bei den Liegel'schen Oefen höchstens halb so hoch als bei den gewöhnlichen Rostöfen.

A. Q. Ross in Cincinati (*D. R. P. Nr. 12,746) construirte einen Apparat zum mechanischen Entleeren der Gasretorten. — J. Förster[2]) in Königsberg (*D. R. P. Nr. 12,353 und 15,433) eine Vorrichtung zur Druckentlastung der Retorten.

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1881 p. 387.
2) Dingl. Journ. 241 p. *121.

Bei dem Gaswaschapparat von W. Th. Walker in Highgate (*D. R. P. Nr. 14,588) befinden sich in den Waschkästen A (Fig. 237) zwei Satz Waschorgane, die auf zwei Wellen g und g^1 befestigt sind. Diese Wellen sind oberhalb des Apparates durch einen Balancier B verbunden, welcher durch die Kurbelscheibe D bewegt wird und durch

Fig. 237.



das abwechselnde Heben und Senken ein wiederholtes Befeuchten der Waschorgane bewirkt. Letztere bestehen aus Holzstabreihen a, die durch Zwischenstücke von einander entfernt gehalten werden, so dass entsprechend schmale Durchlässe für das Gas verbleiben. Stäbe und Zwischenstücke sind in einen Rahmen d eingesetzt, der zum Theil offen ist. Aus dem Zuführungsrohr tritt das Gas zunächst durch Rohre E^1 E^2 unter die centralen Räume d^1; von hier geht dasselbe zwischen den nassen Stäben a hin, gibt einen Theil des Ammoniaks ab und steigt dann durch die folgenden Stutzen E^1 E^2 in den nächsten Waschkasten u. s. f., bis das Gas bei G gereinigt den Apparat verlässt. Um dem grösseren und kleineren Gasverbrauch Rechnung zu tragen, sind der Kurbelzapfen von D und die Enden der Stangen g justirbar gemacht. Zum Ableiten der unteren, den Theer enthaltenden Flüssigkeiten aus den Waschgefässen A nach dem untersten derselben, dient die Rohrverbindung *1 2 3 4*. — C. Walker in Lilleshall (*D. R. P. Nr. 12,059) führt das Gas durch eine Reihe fein gelochter Platten zur Abscheidung des Theeres (vgl. Jahresb. 1880 S. 890).

Zum Entschwefeln des Leuchtgases empfiehlt F. Lux in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 16,456) eine Masse, welche aus etwa 65 Proc. Eisenoxydhydrat, 5 Proc. kohlensaurem Natron und 30 Proc. Thon, Sand und Feuchtigkeit besteht, wie sie beispielsweise am bequemsten und billigsten bei der Herstellung von Thonerdepräparaten erzielt wird. — Ch. Schütte in Dortmund (*D. R. P. Nr. 13,703)

will bewegliche Behälter für die Gasreinigungsmasse verwenden. — G. Perissini[1]) giebt Anleitung zur Berechnung der Grössenverhältnisse der Gasreiniger.

Zur Erzeugung von Leuchtgas aus mit Paraffinöl gemischter Braunkohle wird nach A. Riebeck in Halle (D. R. P. Nr. 13,362) die getrocknete Braunkohle mit der erforderlichen Menge Paraffinöl übergossen und gut durchgestochen. Nach einigen Tagen hat die Kohle das Oel völlig aufgesaugt und ist wie gewöhnliche Kohle versandtfähig. Die so hergestellte Gaskohle kann genau so wie die übrigen Fettkohlen in den gewöhnlichen Steinkohlenretorten vergast werden.

Oelgas. R. Drescher in Chemnitz (*D. R. P. Nr. 11,266) giebt der gusseisernen Vergasungsretorte a die im Durchschnitt Fig. 238 angedeutete Form. Dadurch ist es möglich, das Oel gleichzeitig durch vier verschiedene Syphonrohre auf vier verschiedene unter sich abgetheilte Vergasungsflächen der Retorte zuzuführen, wodurch man eine bedeutende Gasproduktion erzielt. Um die Graphitbildung durch Festbrennen unvergaster Theile zu verhindern und diese Rückstände aus der Retorte abzuführen, wird die Retorte nach dem Kopf hin stark geneigt eingemauert und in letzterem ein sackartiges Senkrohr eingegossen, welches unten mit einem Reinigungsdeckel verschlossen und mit einem Syphon verbunden ist, um diese flüssigen Massen ununterbrochen abfliessen zu lassen. — Nach einem ferneren Vorschlage desselben (*D. R. P. Nr. 11,895) sollen gusseiserne Retorten mit treppenförmigen Absätzen verwendet werden[2]).

Fig. 238.



W. Menzel in Merseburg (*D. R. P. Nr. 14,474) leitet die in Dampf verwandelten Paraffinöle in Retorten, welche eine thönerne Einlage haben. — P. Suckow in Breslau (*D. R. P. Nr. 12,216) beschreibt eine topfförmige Retorte zur Vergasung flüchtiger Kohlenwasserstoffe[3]). — H. Reeves in Camberwell (*D. R. P. Nr. 12,957) legt eine Oelgasretorte in die Kohlenretorte, so dass das Oelgas über die Kohlen streichen muss.

Zur Herstellung von Holzgas verwendet Wilkinson[4]) 6 Meter lange und 0,3 Meter weite Thonretorten, welche derart mit Virginia-Fichtenholz beschickt werden, dass das daraus entwickelte Gas über die zurückgeschobenen glühenden Holzkohlen streichen muss. Dadurch wird der Theer, Wasserdampf u. dgl. zersetzt und ein Gas erhalten, welches enthält:

---

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1881 p. 11.
2) Vergl. Dingl. Journ. 241 p. *62.
3) Dingl. Journ. 241 p. *65.
4) Chemic. News 43 p. 57.

Wasserstoff	5,40
Methylen	44,10
Kohlenoxyd	33,75
Leuchtstoffe	0
Kohlendioxyd	10,50
Stickstoff	6,00
Sauerstoff	0,25
	100,00

Da dieses Gas keine Leuchtkraft besitzt, so muss es mit leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen carburirt werden.

Gasuntersuchung. Zur Bestimmung des Ammoniaks im Leuchtgase saugt Knublauch[1]) mittels eines Aspirators so lange Gas durch Schwefelsäure von bekanntem Gehalt, bis dieselbe neutralisirt ist. — F. Fischer[2]) bespricht ausführlich die Gasuntersuchung.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen lässt M. Th. Edelmann[3]) Gassäulen von gleicher Höhe auf eine dünne vollkommen elastische Membran drücken und nimmt die Grösse der Durchbiegungen, welche durch solche Belastungen der Membran bewirkt wird, als Maassstab der Gewichte der Gassäulen. Ansicht und Schnitt des Apparates (Fig. 239 u. 240) zeigen, dass am Apparate eine grosse runde, jedoch niedrige Metalltrommel *M* angebracht ist, deren

Fig. 239.

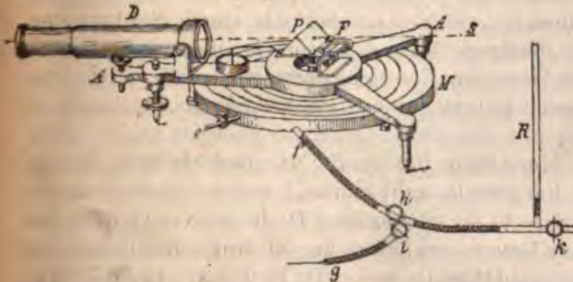
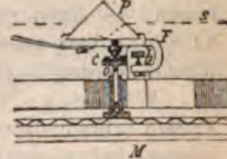


Fig. 240.



obere Decke wie bei den Dosen-Aneroïdbarometern aus einer dünnen, mit concentrischen Wellen versehenen, vollkommen elastischen Metallscheibe gebildet ist. Diese manometrische Büchse *M* hängt, am Rande erfasst, unterhalb eines schweren gusseisernen Dreifusses *A*. Der Rohransatz *e* ist meist geschlossen, der an *f* angesetzte Schlauch dient jedoch zur Zuleitung des zu messenden Druckes auf die Unterseite der Membran, auf deren Oberseite jederzeit der Luftdruck lastet. Bei der äusserst geringen Dicke dieser Membran (0,1 Millim.) und bei dem grossen Durchmesser der Dose (30 Centim.) ist es erklärlich, dass schon sehr kleine

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1881 p. *153.
2) Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe p. *239.
3) Carl's Repertor. 1881 p. *261.

Druckunterschiede sich bereits als merkliche Durchbiegungen der Membran bemerklich machen. Diese Bewegungen werden aber noch durch einen Fühlhebel *F* ausserordentlich vergrössert, welcher mit einer Stahlspitze *c* unter Vermittlung der Spindel *o* auf der Membran aufsitzt und hierdurch an allen Bewegungen des Mittelpunktes derselben theilnehmen muss, während zwei andere hinter einander liegende Stahlspitzen *b*, welche gegen feste Theile des Apparates anliegen, die Stellung der Achse, um welche sich der Fühlhebel dreht, bestimmen. Die Flächen, auf welchen die drei glasharten Stahlspitzen ruhen, sind mit Steinanlagen wie bei feinen Wagen versehen. Ein wesentlicher Bestandtheil dieses Fühlhebels ist ein totalreflectirendes Glasprisma *P*, welches alle Drehungen desselben mitmacht. Mittels eines am Fusse des Apparates angebrachten Fernrohres *D* (mit Fadenkreuz) sieht man nach einer etwa 2 Meter entfernten, in Millimeter getheilten Scale. Der Sehstrahl *s* dringt jedoch auf seinem Wege durch das totalreflectirende Prisma, an dessen Hypotenusenfläche sich das Bild der Scale spiegelt. Dreht sich nun der Fühlhebel sammt dem Prisma um irgend einen Winkelbetrag, so dreht sich der Sehstrahl wegen der Spiegelung um das doppelte und führt deshalb andere Scalentheile unter das Fadenkreuz des Fernrohres. Man kann mit vollkommener Sicherheit Zehntelmillimeter an der Scale ablesen und ein Ausschlag von 0,1 Millim. bedeutet eine Druckdifferenz von weniger als einer Millionstel Atmosphäre, oder die Scale müsste unter den vorliegenden Verhältnissen 75 Meter lang sein, um die Druckdifferenz von einer Atmosphäre ablesen zu lassen. Um nun das specifische Gewicht von Gasen zu bestimmen, verbindet man eine 2 bis 4 Millim. weite, etwa 2 Meter hohe, senkrechte Glasröhre *R*, welche oben etwa auf die Länge von 10 Centim. horizontal umgebogen ist, mit dem Pneumatometer bei *f* und mit dem Gasentwicklungsapparat oder Behälter bei *g*, wobei nur zu beachten ist, dass *f*, *g*, *h*, *i* und *k* ungefähr in dieselbe Horizontalebene verlegt werden sollen. Zuerst schliesst man die Hähne *k* und *h* und lässt durch *i* das zu untersuchende Gas in die Steichröhre *R* eintreten und dieselbe füllen. Hierauf schliesst man *i* und öffnet *h*; der Gewichtsunterschied zwischen der 2 Meter hohen Gassäule und einer ebenso hohen Luftsäule wird jetzt seine Wirkung auf die Membran äussern. Nimmt nun der Ausschlag der Scale nicht mehr zu, so werden die genannten Operationen in der angegebenen Weise einige Male wiederholt, bis der unverändert bleibende Stand der Scale beweist, dass nunmehr vollkommen reines Gas sich in der Steigröhre befindet. Jetzt liest man den Scalenstand im Fernrohre ab, öffnet dann den Hahn *k*, worauf die Scale in ihre Anfangslage für eine unbelastete Membran zurücksinkt. Auch dieser Stand wird abgelesen und die Unterschiede je zweier solcher Ablesungen stellen Bestimmungszahlen für die specifischen Gewichte der Gase vor. Zur Aichung des Instrumentes bedient man sich der Messung des Ausschlages für ein Gas von bekanntem specifischen Gewichte, wozu sich besonders Wasserstoff und Kohlensäure eignen. Als Beispiel diene die Bestimmung des specifischen Gewichtes ς von Leuchtgas. Es wurden abgelesen:

Wasserstoff:	Ausschlag 400,1,	Ruhelage 200,2	Differenz $a = 199{,}2$
Leuchtgas:	„ 309,1,	„ 202,8	„ $c = 106{,}3$

Wenn $s_1 = 0{,}06927$ das specifische Gewicht des Wasserstoffs ist, dann berechnet sich mittels der Formel $s = 1 + \frac{(s_1 - 1)\, c}{a}$ das specifische Gewicht des untersuchten Leuchtgases $s = 0{,}5051$.

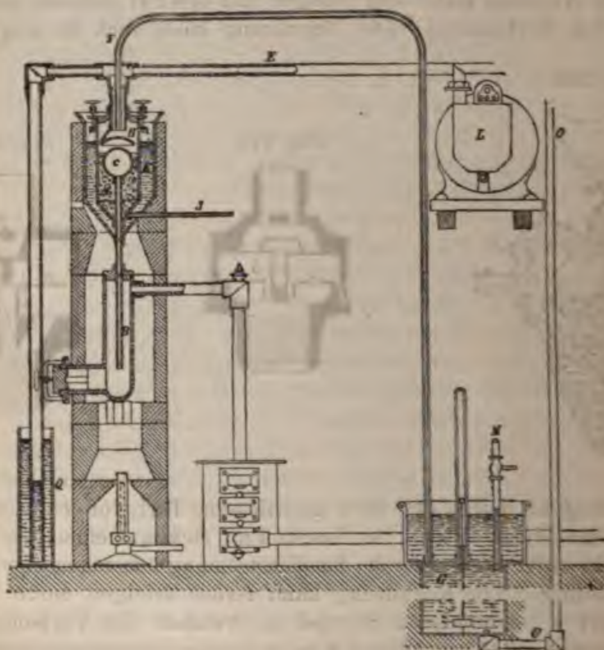
Apparate zur Carburirung von Luft wurden angegeben von R. Anders in Magdeburg (*D. R. P. Nr. 11,107), — P. Richter in Berlin (*D. R. P. Nr. 12,150), — C. Brandt in Buckau (*D. R. P. Nr. 14,586), — G. Boehm in Wien (*D. R. P. Nr. 14,294), — E. Genty in Rouen (*D. R. P. Nr. 13,389), — W. M. Jackson in Providence (*D. R. P. Nr. 15,129), — Klever in Köln (*D. R. P. Nr. 13,713), — C. Ronge in Mannheim (*D. R. P. Nr. 14,840), — P. Suckow in Breslau (*D. R. P. Nr. 13,625), — G. Westinghouse in Pittsburg (*D. R. P. Nr. 14,660).

Zur Carburirung von Leuchtgas wurden Apparate vorgeschlagen von M. Bum in Wien (*D. R. P. Nr. 11,083), — P. Bischoff in Hamburg (*D. R. P. Nr. 12,930), — H. C. Bull in Brooklyn (*D. R. P. Nr. 12,756). — W. Sugg[1]) verwendet zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen gepresstes gewöhnliches Leuchtgas, welches mittels schwerer Kohlenwasserstoffe carburirt ist. Sein in Fig. 241 (S. 1026) dargestellter Apparat zur Vergasung der Kohlenwasserstoffe besteht im Wesentlichen aus zwei Retorten *A* und *B*, welche mit Gas oder bei grösseren Anlagen auch wohl mit Koks geheizt werden, so dass die untere Retorte je nach der Beschaffenheit der zur Carburation verwendeten Oele 300 bis 1000° erreicht, für die obere Retorte aber 40 bis 150° genügen. Durch das von der Gasuhr *L* kommende Rohr *E* tritt das zur Carburirung bestimmte Leuchtgas in die mit Eisenspänen gefüllte Retorte *A*, während das von diesem umschlossene Rohr *F* Erdöl aus dem in die Erde versenkten Behälter *G* zuführt. Das Oel fällt auf eine halbrund gebogene Platte *H* und vertheilt sich sodann auf den Eisenspänen. Der gebildete Dampf tritt durch Löcher in den Thoncylinder *c* ein und geht durch das Verbindungsrohr mit dem gleichzeitig eingeführten Leuchtgas nach der unteren Retorte *B*. Das nicht verflüchtigte Oel fliesst durch Rohr *J* ab. Werden sehr leichtflüchtige Erdöle verwendet, so umgiebt man die obere Retorte mit einem durch Wasser gekühlten Mantel *K*. Das Gaszuführungsrohr ist nach der linken Seite der Retorte verlängert, nach abwärts gebogen und endigt in einem mit Wasser gefüllten Cylinder *Q*, um als Sicherheitsventil zu dienen. Das Rohpetroleum oder die Naphta wird durch das Rohr *M* in den mit einem Wassergefäss bedeckten Oelbehälter *G* gefüllt und durch das von einem höherstehenden Behälter durch einen Wassermesser und das Rohr *O* zufliessende Wasser in die Retorte gedrückt. Die Regulirung des Gas- und Oelzuflusses geschieht von einem Gasometer aus. Auf der Decke des Wagens befinden sich zwei 6 Meter lange und 0,305 Meter weite

1) Revue industr. 1880 p. *473.

Kessel von Stahlblech, welche etwa 425 Liter fassen, 130 Kilogrm. wiegen und mit Gas gefüllt werden. Dasselbe geht durch einen Regulator und tritt zunächst in ein kleines Rohr, welches die ununterbrochen brennenden Flämmchen speist, an denen sich die Hauptflammen (Schnitt- oder

Fig. 241.



Argandbrenner) entzünden. Wo das Gasleitungsrohr in die Lampe eintritt, ist ein drehbares Kniestück eingeschaltet, welches das Herausnehmen des Brenners und die Reinigung der Lampe erleichtert.

Der Carburirungsapparat von H. Vale in Hamburg (*D. R. P. Nr. 12,238) besteht aus einem mit Naphtalinstücken gefüllten Behälter *A* (Fig. 242 S. 1027) in welchen eine mit Löchern versehene oder schlitzte Röhre *E* taucht. Die den Brenner *D* umgebende Metallmasse *G* leitet die Wärme nach unten um das Naphtalin zu verdunsten. Die Regulirung des Carburirungsgrades geschieht mittels eines durch Stellschraube verschliessbaren Loches C_1 in der Röhre *E*, oder mittels eines Hahnes *Q* in Verbindung mit zwei Röhren *R* und *S*, durch die das Gas mehr oder weniger mit den Kohlenwasserstoffdämpfen in Berührung gebracht werden kann (Jahresb. 1880 S. 897). — J. Kidd in London (*D. R. P. Nr. 12,384) will zur Erhöhung der Leuchtkraft des Steinkohlengases dasselbe in eine Erdölflamme leiten.

Gasdruckregulatoren. Nach M. Flürscheim in Gaggenau (*D. R. P. Nr. 15,793) gleitet der hutartige Ansatz des Schwimmers *a* (Fig. 243) auf einer unten geschlossenen und nach dem Brenner zu offenen Hülse *b*, deren seitliche Oeffnungen die Verbindung zwischen dem Brenner und dem Regulator vermitteln. Je nachdem der Schwimmer gehoben wird, schliesst oder öffnet er diese Verbindungslöcher mittels seines Ansatzes mehr oder weniger und bewirkt dadurch ein Gleichbleiben des Verbrauchs. Die Regulirung kann auch in umgekehrter

Fig. 242.



Fig. 243.

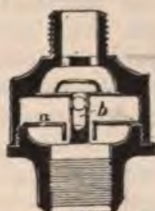


Fig. 244.



Weise erfolgen, indem der oben geschlossene Hut von oben über die unten offene Hülse *b* tritt; in diesem Fall stehen Oeffnungen im Hut von *a* mehr oder weniger mit den Einströmungsöffnungen der Hülse *b* in Verbindung. Die Regulirung kann ferner erfolgen durch den mit Schwimmer *a* verbundenen Stempel *e*, welcher die Verbindung der Austrittsöffnung *f* (Fig. 244) und Kanäle *g* mehr oder weniger unterbricht. Die Zuströmungsmenge wird durch Oeffnungen in *a* bestimmt. Um dasselbe ohne Oeffnen des Regulators ändern zu können, hat Schwimmer *a* einen hutartigen Ansatz, der auf dem Einströmungsrohr *d* gleitet. Letzteres ist durch einen von aussen zu drehenden Hahn *h* mehr oder weniger geöffnet und bestimmt dadurch die Menge des durch die Oeffnungen *i* aus Rohr *d* über den Schwimmer *a* gelangenden Gases. — Aehnlich ist der Druckregulator von V. Bablon in Paris (D. R. P. Nr. 12,574).

Zur Herstellung der Membran für Gasdruckregulatoren werden nach C. A. R. Hampel in Chemnitz (*D. R. P. Nr. 12,806) zwei mit einer Mischung von Wachs, Talg, Leberthran, Mandelöl und Glycerin eingeriebene Lederplatten mit einer Einlage von Seide versehen und dann zusammengepresst. — Nach J. Pintsch in Berlin (D. R. P. Nr. 13,189) wird die Membran mit einer Lösung von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von 25 bis 50 Proc. Mandelöl eingerieben. — Entsprechende Regulatoren wurden noch angegeben von

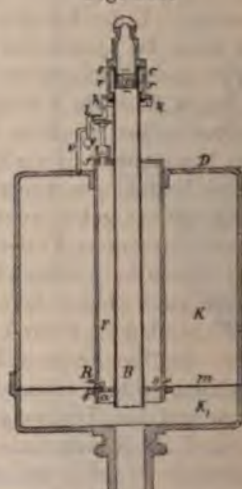
G. Smith in London (*D. R. P. Nr. 13,162) — und H. Unckel in Urach (*D. R. P. Nr. 13,117).

Bei dem selbstthätigen Gaszünder von W. Klinkerfues in Göttingen (*D. R. P. Nr. 12,139) dient der obere Theil zum Oeffnen, Zünden, Reguliren und Löschen für die Hauptflamme, der davon durch die Platte *D* (Fig. 245 u. 246) geschiedene untere Theil zur Aufhebung des Einflusses der zufälligen Schwankungen des Gasdruckes auf den Obertheil. Eine kleine, fortwährend brennende Flamme bei *f* dient zum Zünden und ist auch eine ausgiebige Kraftquelle für die zum Oeffnen und Schliessen

Fig. 245.



Fig. 246.



nöthige Bewegung. Wird nämlich der Gasdruck durch Belastung des Stationsregulators plötzlich vermehrt, so wird die kleiue Flamme gross, in stärkerem Verhältniss als andere Flammen, weil für sie plötzlich im unteren Theil des Apparates ein neuer Gaskanal geöffnet wird. Sie schlägt dann bis zur schmalen, aber ziemlich starken metallenen Lamelle *l* empor und noch etwas darüber hinaus. Die mechanische Wirkung der Wärme zwingt die Lamelle, nach oben auszubiegen, wodurch der an ihr befestigte Haken *h* in den Zahnkranz *z* hineingetrieben wird, da der Haken *h*, weil sein Gegenarm mit dem Gewicht *o* gegen den Vorschlagstift *v* gedrückt wird, beim Hinaufgehen nicht ausweichen kann. Der Zahnkranz *z* wird also gedreht, mit ihm die Hülse *c*, welche das cylindrische Brennerrohr eng umschliesst, im Innern aber Rinnen *r* hat, welche bei gewissen Stellungen mit Oeffnungen im Brennerrohr übereinstimmen, bei anderen nicht, demnach dem Gase für die Hauptflamme den Weg öffnen oder verschliessen, indem das Gasrohr zwischen der oberen und der unteren Reihe von Oeffnungen bei *i* geschlossen ist. Ist die Bewegung zum Oeffnen gewesen, so entzündet sich an der kleineren

die Hauptflamme. Wird die Flamme *f* wieder klein, so erkaltet die Lamelle *l* und verliert ihre Krümmung, der Haken gleitet an der Rückseite des nächsten Zahnes herunter, wobei der Arm mit Gegengewicht *o* von dem Stift *v* abgehoben wird, bis er die Spitze des Zahnes passirt hat; dann fällt er durch das Gewicht an den Vorschlagstift zurück, so dass bei einer neuen Drucksteigerung das Rad *z* wieder um einen Zahn vorgedreht werden kann. Durch verschiedene Anordnungen der Oeffnungen im Brennerrohr und der Rinnen in der Hülse *c* können verschiedene Abtheilungen des Anzündens und Löschens hergestellt werden. Um zufällige Druckschwankungen unschädlich zu machen, dient eine einfache Vorrichtung, welche mit einem trockenen Regulator Aehnlichkeit besitzt. (Unter Gasdruckgradienten oder Gradienten schlechtweg versteht man das Quotienten-Increment des Gasdruckes, dividirt durch das entsprechende Increment der Zeit.) Der Vorzug dieser Vorrichtung besteht darin, dass die Thätigkeit des Apparates nicht von der Höhe des Gasdruckes selbst, sondern von dem Betrage des Gradienten abhängt, den man hinreichend in der Gewalt hat. Dieser zweite Haupttheil des Apparates besteht aus einem Cylinder mit zwei Kammern K und K_1. Durch die erstere gehen zwei concentrische Rohre B und F, von denen das erstere, die untere Fortsetzung des Brennrohres, offen in die untere Kammer hineinragt, während die andere mit derselben gewöhnlich nur durch eine ganz kleine Oeffnung *a* in Verbindung steht, welche das Gas für die Nebenflamme *f* durchlässt. Bleibt nun der Gradient klein wie bei allen zufälligen Schwankungen des Druckes, dieser mag auch sehr hoch werden, so bleibt dennoch die Flamme *f* klein, denn die Membran *m*, welche auf dem Dichtungsring *s* aufliegt, bleibt ruhig auf letzterem liegen, weil in K sehr nahe derselbe Druck sich herstellt wie in K_1. Wird aber der Grad gross, was sich mit geringem Druck verträgt, so wird sogleich die Membran an einen Rand R der Röhre F angedrückt und die Flamme *f* nun durch die Oeffnungen *o* gespeist, folglich viel grösser werden.

Die Gaszünder von Ch. Westphal in Frankfurt a. M. (*D. R. P. Nr. 12,955 und 14,036) haben mehr Aehnlichkeit mit dem von Peschel (Jahresb. 1880 S. 898).

Der Zündapparat von H. F. v. Röslerstamm und F. Mannlicher in Wien (*D. R. P. Nr. 12,564) soll namentlich zum Entzünden von Gasflammen an Eisenbahnwagen dienen, so dass das lästige Besteigen des Wagendaches und Aufschlagen der Lampendeckel u. dgl. wegfallen und das Entzünden in bequemer Weise von unten und auch gleichzeitig für alle Flammen eines Wagens oder eines ganzen Zuges stattfinden kann. Die Vorrichtung besteht aus einem beliebigen elektrischen Stromerzeuger, von welchem aus elektrische Leitungsdrähte zu den einzelnen Flammen führen, die beim Schliessen des Stromes durch einen überspringenden Funken oder durch das Erglühen eines Drahtes entzündet werden. Das Schliessen des Stromes erfolgt gleichzeitig mit dem Oeffnen des Gashahnes und zwar derart, dass die Enden

der elektrischen Leitungsdrähte zu dem Gashahn geführt sind, wo sie in ein isolirendes Stück eingeklemmt und von einander getrennt sind. Erst nach Aufstecken des Schlüssels wird durch diesen selbst der Contact hergestellt und kann der elektrische Strom durch den Schlüssel hindurch gehen. Beim Abnehmen des Schlüssels *S* (Fig. 247 bis 249) wird der elektrische Strom wieder unterbrochen. Um für das Entzünden einer grösseren oder an verschiedenen Stellen liegenden Zahl von Gasflammen mit einem schwächeren Zündungsapparate auszukommen, ist letzterer selbst tragbar hergerichtet und ist der Gashahnschlüssel durch ein zwei Leitungsdrähte enthaltendes, biegsames Kabel *K* mit dem in einem entsprechend geformten, tragbaren Kästchen eingeschlossenen Stromerzeuger derart in Verbindung gebracht, dass die Enden der im Kabel befindlichen Leitungsdrähte von einander isolirt in den Schlüsselkopf eingeklemmt sind. Wird der Schlüssel auf den, ähnlich wie oben beschrieben, hergerichteten Gashahn aufgesetzt, so kommen je zwei am Hahn und am Schlüssel befindliche Contacte zur Berührung und kann der elektrische Strom vom Stromerzeuger durch das Kabel und die Leitungsdrähte zu den Flammen und zurück gehen und letztere entzünden. Die Klemmschrauben *c* bilden die Contactstellen. In einem den Aufsteckdorn umgebenden Muff *m* aus isolirendem Material sind die Enden der zu den Gasflammen führenden Leitungsdrähte eingeklemmt und bilden *g* die von einander isolirten Contacte, so dass beim Aufstecken des Schlüssels dann *c* und *g* leitend verbunden werden. — Elektrische Zünder wurden ferner angegeben von J. M. Kenzie[1]) in London (*D. R. P. Nr. 12,234) — und Ch. L. Clarke in Manchester (*D. R. P. Nr. 14,676).

Fig. 247.



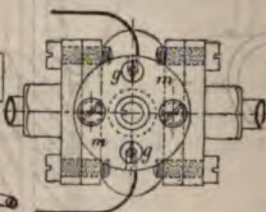


Fig. 248. Fig. 249.

Carouge-Brenner. Carouge in Paris (*D. R. P. Nr. 12,268) lässt das Gas durch einen Schlitz *a* (Fig. 250 S. 1031) in den kegelförmig ausgehöhlten Raum *n* treten, wodurch der Gasdruck um $^1/_3$ vermindert wird. Von hier tritt das Gas durch mehrere kleine Löcher des Hohlkegels in

1) Vergl. Dingl. Journ. 242 p. *363.

den Raum r, dehnt sich hier nochmals aus und geht schliesslich zum Brenner e.

Ein Argandbrenner, welcher namentlich für schweres Leuchtgas bestimmt ist, wurde von H. Hirzel in Plagwitz-Leipzig (*D. R. P. Nr. 12,240) angegeben. Das Gas tritt durch die Düse n (Fig. 251) in das Rohr r; dieses besitzt unten mehrere Oeffnungen o, welche durch die verstellbare Hülse h so überdekt sind, dass durch die Erweiterung l der Hülse je nach der höheren oder tieferen Stellung derselben mehr oder weniger Luft zutreten kann. Gas und Luft treten zusammen in

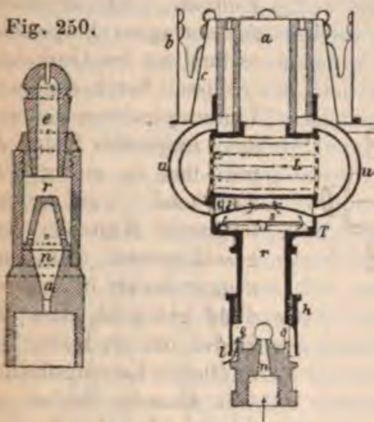


Fig. 250. Fig. 251.

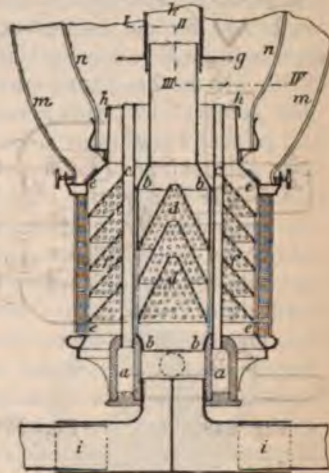


Fig. 252.

die Trommel T, in welcher durch die mit versetzten Löchern versehenen Scheiben s eine innige Mischung stattfindet. Die Hülse a, der Conus c, die Gallerie b, die Rohre u und die Hülse L für den Luftzutritt ins Innere der Flamme sind ähnlich wie bei den gewöhnlichen Argandbrennern.



Fig. 253.

Ein Vertheilungsapparat für die bei Gaslampen abgehende Feuerluft von G. Hampel in Chemnitz (*D. R. P. Nr. 13,025) soll das Schwarzwerden der Decken dadurch verhüten, dass ein Schaufelrad mit horizontalen Kanälen, von der Feuerluft selbst in schnelle Drehung versetzt, die Russtheilchen nach aussen schleudert.

Bei dem in Figur 252 bis 253 dargestellten Regenerativ-Beleuchtungsapparat mit Vorwärmung von Luft und Leuchtgas durch die abgehende Hitze der Flamme von Fr. Siemens in Dresden

(*D. R. P. Nr. 11,721 u. 11,336)[1]) trägt der hohle Ring *a*, in welchen das Gas von der Leitung eintritt, eine Anzahl im Kreise stehender Röhrchen *c*, an deren oberem Ende das Gas zur Verbrennung austritt. Diese Röhrchen umschliessen ein Rohr *b*, welches dazu bestimmt ist, den Flammenregenerator *d* aufzunehmen. Ausserhalb der Röhrchen ist ein äusseres, das Ganze umfassendes Rohr *e* angebracht; der dadurch gebildete ringförmige Raum enthält ausser den Gasröhrchen *c* den Luftregenerator *f*. Das innere Rohr verengt sich oben und trägt den Kamm *g*, während das äussere Rohr am oberen, wenig verengten Ende den äusseren Kamm *h* trägt, beide zu dem Zweck, die am unteren Theile des Luftregenerators eintretende Verbrennungsluft der Flamme in Form fein vertheilter Ströme zuzuführen. Das untere Ende des centralen Rohres steht mit der Esse *i* in Verbindung, welche einfach auf einer Seite oder getheilt, wie die Zeichnung darstellt, zu beiden Seiten des Apparates nach oben geführt wird, sich gerade oberhalb des Rohres *b* wieder vereinigt und je nach Umständen in ein selbständiges Eisenrohr ausläuft und nach oben geleitet oder in eine vorhandene Hausesse eingeführt wird (vgl. Jahresb. 1880 S. 900). Um den Apparat anzustecken, wird vorher auf dem centralen Rohre *b* über den Kamm *g* noch ein kurzes weisses Thonrohr *k* und über das Ganze ein Bauchcylinder *n* gestellt, welcher zwischen dem äusseren Rande des Rohres *e* und dem inneren Rande des Cylinders *n* noch etwas Luft zulässt. Wird nun, wie auf gewöhnliche Weise, das Gas angesteckt, so brennt dasselbe den oberen Kamm *g* umgebend, im Bauche des Cylinders *n* und die Flamme erwärmt das über dem Cylinder befindliche Eisenrohr *i*. Anfangs brennt dieser Apparat mit kalter Luft und entsprechend geringer Leuchtkraft; sobald aber, was nach wenigen Minuten der Fall ist, das Essenrohr *i* durch die entweichenden Verbrennungsprodukte von aussen angewärmt ist, so kehrt sich ein Theil des Zuges um, indem die Verbrennungsprodukte auch durch den Thoncylinder *k* und den Flammenregenerator *d* nach unten in das Essenrohr abgeführt werden. Jetzt erhitzen sich die Regeneratoren, wodurch die durch den Regenerator zugeführte Brennluft und auch das Gas in den Röhrchen *c* vorgewärmt wird; es tritt in Folge dessen eine wesentlich erhöhte Leuchtkraft ein, welche je nach der Stärke des Essenzuges bis zu 150 Proc. beträgt. Statt eines Schirmes oder einer Kugel als Glasaufsatz ist es vorzuziehen, eine Glocke *m* aus Milch- oder Alabasterglas anzuwenden, welche mit ihrem weiteren offenen Ende nach oben gekehrt und mit einem conischen oder parabolisch geformten Spiegel, dessen Spitze aber nach unten gerichtet wird, bedeckt ist. Indem das nach oben geworfene Licht der Flamme durch den Spiegel auf die Glockenwände *m* reflectirt wird, wird das durch die Glocke nach allen Seiten hin ausgestrahlte Licht ganz wesentlich erhöht und bildet dieser Aufsatz nicht nur eine geschmackvollere Neuerung, sondern verursacht eine Erhöhung des nutzbaren Lichteffectes um mehr wie 40 Proc. Eine

1) Vergl. Dingl. Journ. 242 p. *369.

andere Eigenthümlichkeit dieses Normalbrenners besteht in der Zusammenstellung der Regeneratorflächen aus durchlöcherten, spitzen Metall- oder Thonkegelabschnitten. Der wesentliche Vortheil, welcher durch diese Anordnung der Wärme empfangenden bezieh. abgebenden Oberflächen erreicht wird, besteht darin, dass der Querschnitt der Regeneratoren sehr eng und dessen Länge verhältnissmässig gering angenommen werden kann, ohne den Zug und die Wirkung des Wärmeaustausches zu beeinträchtigen.

Nach weiteren Mittheilungen von Fr. Siemens[1]) besteht sein neuester Brenner aus mehreren ineinander gesteckten, senkrecht stehenden Gefässen, welche zwischen sich die nöthigen Querschnitte für Luft-, Gas- und Flammenwege lassen. Die Luft, welche am unteren Ende durch die Schlitze bei *a* (Fig. 254 bis 258) einströmt, nimmt die mit

Fig. 254.



Fig. 255.



Pfeilen bezeichneten Wege durch die äusseren Luftregeneratorenkammern *d*, um ausserhalb des Porzellancylinders *z* mit dem aus den im

1) Sitzungsber. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1881 p. *233.

Regenerator kreisförmig gestellten Röhren *r* entweichenden Gase zu verbrennen. Die gebildeten Verbrennungsprodukte entweichen zum Theil abwärts durch den hohlen Porzellancylinder *z* und den inneren Regenerator *s* durch den Stutzen *q* in das Essenrohr, welches seitlich des Hauptkörpers aufwärts in die oberhalb des Porzellancylinders *z* aufgestellte Esse führt (Fig. 255); ein anderer Theil der Verbrennungsprodukte entweicht direkt aufwärts in die Esse. Indem die letztere direkt durch einen Theil der Verbrennungsprodukte erwärmt wird, dient

Fig. 256.



Schnitt 1—1.

Fig. 257.



Schnitt 2—2.

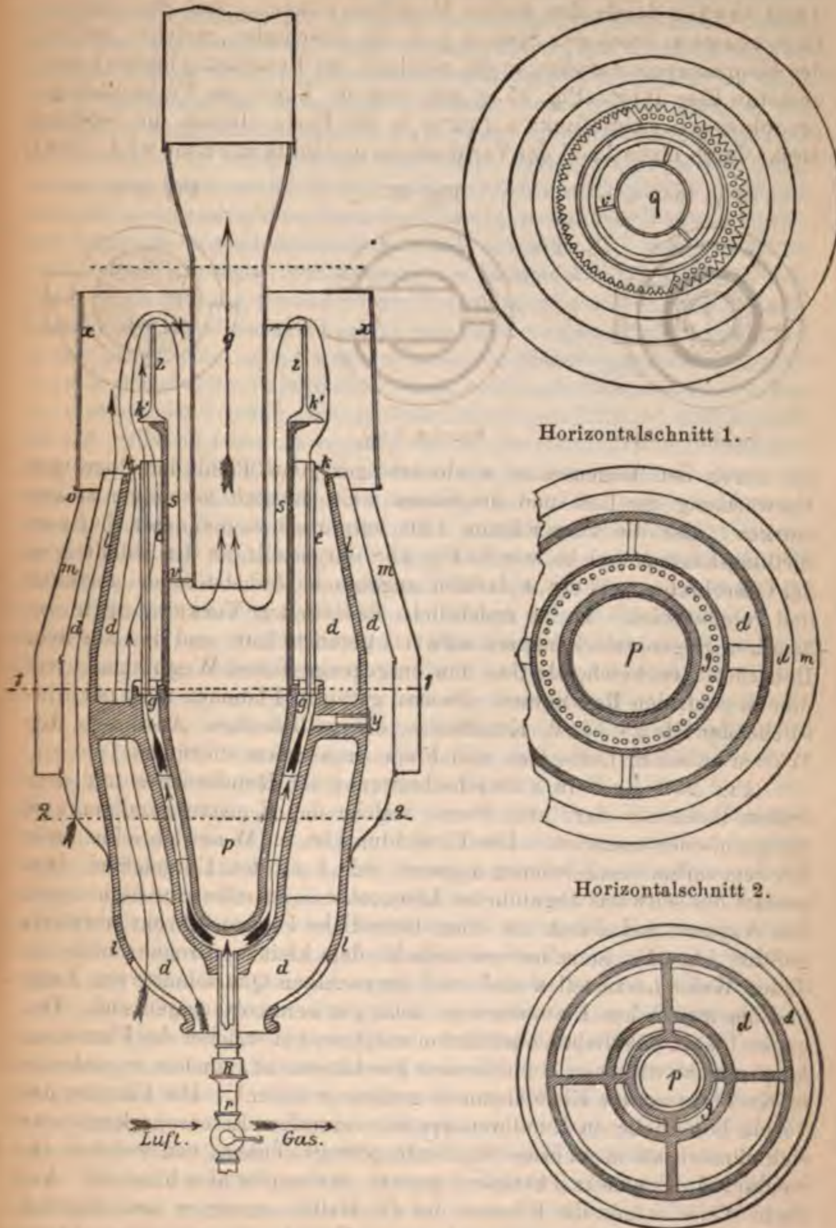
Fig. 258.



der durch den Regenerator *s* abwärts gezogene Theil derselben zur Vorwärmung der Luft und des Gases. Es ist noch besonders zu bemerken, dass die vorgewärmte Luft vermittels sogenannter Luftzertheilungskämme, welche, wie in Fig. 258 dargestellt, an den Mündungen der Gasröhrchen und etwas darüber angebracht sind, besonders zertheilt und geleitet wird. Es ist ersichtlich, dass die zur Vorwärmung in die äusseren Regeneratorkammern aufwärts geführte Luft und das aus dem Röhrchen *r* entweichende Gas den entgegengesetzten Weg nimmt, wie die im centralen Regenerator abwärts geführte Flamme, also bei hinreichender Heiz- bezw. Kühlfläche, ein vollständiger Austausch der Wärme zwischen Luft-, Gas- und Flammenprodukte stattfindet.

Fig. 259 stellt in 3 Durchschnitten einen Rundbrenner mit centralem Essenrohr dar, eine Form, welche den Kunstverständigen viel sympathischer erscheint. Die Einrichtung ist im Wesen dieselbe, wie bei dem vorhin beschriebenen Apparat, jedoch mit dem Unterschied, dass anstatt des seitwärts abgeführten Essenrohres, dasselbe centrisch durch den Apparat und durch die oben befindliche Flamme direkt aufwärts geführt ist. Es ist selbstverständlich, dass kleinere Brenner nicht in dieser Weise herzustellen sind, weil die nöthigen Querschnitte der Luft- und der zwiefachen Flammenwege nicht gut herauszubringen sind. Dagegen ist eine ähnliche Construktion möglich, bei welcher der Flammenkörper nicht wie beim Rundbrenner geschlossen ist, sondern in mehrere in Kreise gruppirte Einzelflammen getheilt erscheint. Die Flamme des vorhin beschriebenen Rundbrenners mit centralem Essenrohr kann man sich nämlich als in mehrere Segmente getheilt denken, von welchen abwechselnd das eine in Thätigkeit gesetzt, das andere aber blind ist. Auf diese Weise würde die Flamme auf die Hälfte verringert und dementsprechend auch der Gasverbrauch auf die Hälfte reducirt werden. Diese

Fig. 259.


Schnitt und Aufsicht.
Horizontalschnitt 1.
Horizontalschnitt 2.
Luft.
Gas.

Betrachtung lässt sich nun dahin erweitern, dass man sich einen Brenner denken kann, dessen Flamme nur ein Segment eines grossen Rundbrenners bildet. Auf diese Weise kommen wir auf die sogenannten Flachbrenner, welche, an die Wand gestellt, dazu bestimmt sind, Licht nur nach einer Seite zu verbreiten, also als Wandleuchter dienen. Die Luft tritt durch die Schlitze in das untere Ende des getheilten Luftregenerators ein, durchströmt den äusseren sowie den weiter zurückliegenden inneren Theil desselben von unten nach oben, um mit dem durch Rohr *r* mit Regulator *R* zugeführten Gas, welches den in der inneren Luftregeneratorkammer in einer Linie aufgestellten verticalen Gasröhrchen *e* entströmt, zu verbrennen. Die Flamme hat den äusseren unteren Kamm *k* und den oberen inneren Kamm k^1 zu passiren, um über die vertical aufgestellte Porzellanwand *z* streichend abwärts durch *s* in den durch Stift *r* geführten Flammenregenerator *q* und in das Essenrohr nach der oberhalb des Apparates angebrachten Esse *a* zu entweichen. Zu bemerken ist noch, dass in dem, von dem äusseren Mantel *m* umgebenen inneren Mantel *l* auch ein seitliches Gaszuleitungsrohr *y* zur Gaskammer *g* angebracht ist. Die Construktion des Flachbrenners ist dieselbe, wie die des oben beschriebenen Apparats, welcher als Rundbrenner unendlich gross und vertical in Sectoren geschnitten gedacht wird. Einen solchen Sector bildet der Flachbrenner. Derselbe besitzt im Vergleich zu den Rundbrennern den grossen Vorzug, dass man die Querschnitte der Regeneratoren beliebig weit wählen darf, ohne den Körper ungehörig zu vergrössern, weil der Apparat an die Wand gestellt und nach einer Richtung leuchtend, besser maskirt ist und Schattenwerfen vermieden wird. Darum ist auch die Gasökonomie des Flachbrenners grösser als die der kleinen Rundbrenner, wozu namentlich die einfache Art, die Porzellanwand als Reflector zu benutzen, mit beiträgt.

Eine Hauptschwierigkeit bei den früher beschriebenen Apparaten bestand darin, dass die starke Vorwärmung der Luft und namentlich des Gases eine zu schnelle Verbrennung des freien Kohlenstoffes in der Flamme verursachte, dass also der leuchtende Theil der Flamme bei der zunehmenden Vorwärmung der zur Verbrennung geführten Luft und Brenngase immer kürzer wurde, was sogar bis zum Blaubrennen gesteigert werden konnte. Ein anderer Uebelstand lag in der raschen Versetzung der engen Ausströmungsöffnungen des Brenngases mit Graphit oder Kohle, was bei den damals ganz mit einem Glaskörper eingeschlossenen Flammen besonders hinderlich wurde. Auch die Nothwendigkeit, die Flamme in Glas einschliessen zu müssen, bildete an sich ein grosses Hinderniss in der Einführung des Regenerativsystems für Beleuchtungszwecke. Der zur Vermeidung dieser Uebelstände dienende Strahlenbrenner besteht aus einem auf das Gaszuleitungsrohr aufgeschraubten hohlen Kopf, auf dessen oberer flachen Seite eine Anzahl senkrecht stehender, verhältnissmässig weiter Metallrohre fest eingeschraubt sind, aus deren oben offenen Enden das zu verbrennende Leuchtgas entweicht. Diese Rohre sind von einem Mantel umgeben, welcher

unten ein Gitterwerk bildet und oben in einen ringförmigen Kamm ausläuft, dessen Zähne, nach innen gerichtet, die Mündungen der Rohre fast berühren. Oberhalb des Gitterwerkes trägt der Mantel eine durchbrochene Galerie oder Stifte zur Aufnahme eines Bauchcylinders. Ein zweiter Kamm, dessen Zähne nach aussen gerichtet sind und der etwas höher steht wie der erstgenannte Kamm, wird mittels eines in den Kopf fest eingeschraubten Stabes in seiner Lage erhalten (Fig. 259). Die Brennluft, welche durch das Gitterwerk am unteren Theil des Mantels eintritt, vertheilt sich auch, zwischen den Rohren hindurchtretend, gleichmässig innerhalb des Mantels, um, an den Rohrmündungen zwischen den Zacken der Kämme hindurchstreichend, mit dem dort entströmenden Brenngase schichtenweise zusammenzutreten und als leuchtende Flamme durch den Glascylinder zu entweichen. Die Kämme dienen dazu, die so zugeführte Luft derart zu vertheilen, dass dieselbe, schichtenweise in das Brenngas einschneidend, die Berührungsfläche zwischen Luft und Gas derart vergrössert, dass eine wesentlich intensivere Verbrennung und folglich erhöhte Leuchtkraft der Flamme erzielt wird. Die Vertheilung des Brenngases durch die Röhren dient demselben Zwecke; die Anzahl der Röhren wird mit der Anzahl der Zacken jedes Kammes entweder übereinstimmend oder in deren Anzahl theilbar gemacht. Der centrale Kamm ist höher gestellt und grösser gewählt, um einen grösseren Flammenkörper herzustellen und so neben der höheren Intensität auch noch die leuchtende Fläche der Flamme zu vergrössern, die Kämme können in verschiedener Höhe, je nach den speciellen Erfordernissen, angebracht werden. Die Kämme haben auch noch die Wirkung, dass die Bewegung der Luft bestimmt vorgeschrieben, eine verhältnissmässig ruhige Flamme trotz der Anwendung des weiten Bauchcylinders erzielt wird. Wie auf der Zeichnung ersichtlich, bleibt zwischen dem Mantel und dem unteren Rande des Cylinders ein kleiner ringförmiger freier Raum zum ferneren Eintritt von Luft. Dieser besondere Luftzutritt ist nöthig, um zu verhindern, dass das obere Ende der Flamme weniger weiss brennt, sowie dieselbe oben zusammenzuführen. Auch wird dadurch der Cylinder gekühlt und verhindert, dass das Glas anläuft oder verblakt für den Fall, dass zu viel Gas zugelassen wurde. Anstatt des hohlen Kopfes kann auch ein hohler Ring angewendet werden, doch ist ersterer deswegen vorzuziehen, weil die Vertheilung des Brenngases nach den einzelnen Ausströmungen gleichmässiger wird. Vortheilhaft ist es, alle Theile des Brenners in solide Verbindung zu bringen, um die nachtheilige hohe Erwärmung einzelner Theile desselben durch Wärmeableitung und Uebertragung derselben an die zur Verbrennung strömende Luft zu vermeiden. Man kann darum auch bei diesem Brenner von der Verwendung von Porzellan oder Speckstein absehen; gewöhnliches, gut wärmeleitendes Metall reicht für alle Theile desselben aus.

Durch die Kämme wird die zur Verbrennung geführte Luft in in Schichten zertheilt. Die so gebildeten Luftschichten schneiden in das Brenngas ein dergestalt, dass die Berührungsflächen zwischen der

Luft und dem Gase ausserordentlich vergrössert werden, ohne jedoch diese Gase innig zu vermischen. In letzterem Falle würde eine Verringerung der Leuchtkraft der Flamme eintreten, während durch die vielfältig abwechselnden Schichten von Luft und Gas die Leuchtkraft derselben erhöht wird. Unter gewissen Umständen erscheint es praktisch, nur einen Kamm anzuwenden, in welchem Falle man aber eine geringere Lichtwirkung erhält. Man kann sowohl den äusseren niedrigeren Kamm, wie auch den centralen höher gestellten Kamm unter solchen Umständen fortlassen. Zum Unterschied mit den gewöhnlichen Schnitt- oder Argandbrennern ist bei dem Strahlenbrenner hervorzuheben, dass das Brenngas aus verhältnissmässig weiten Röhren oder Oeffnungen entströmt, die Luft aber durch die Kämme fein zertheilt der Flamme zugeführt wird. Durch diese Anordnung wird nicht nur, wie schon erwähnt, eine verbesserte Verbrennung erzielt, sondern der freie Kohlenstoff der Flamme wird vermehrt ausgeschieden und kann sich auch länger erhalten. Hierin allein besteht die Ursache der Anwendbarkeit des Strahlenbrenners für das Regenerativ-Beleuchtungsprincip: Das Leuchtgas, welches in grösserem Volumen den Röhrchen entströmt, kann den durch Erhitzung ausgeschiedenen Kohlenstoff länger unverbrannt erhalten. Die Luft, fein vertheilt, ersetzt den Nachtheil der geringeren Vertheilung des Gases und verbessert sogar die endgültige vollkommene Verbrennung. Das Wärmeableitungsvermögen der metallenen Röhrchen und die drei verhältnissmässig weiten Gasausströmungen verhindern ferner vollständig die Ausscheidung von Kohlenstoff in den Rohrmündungen. Zwei Hauptübelstände der früheren Construktionen wären also durch die Anwendung der Strahlenbrenner beseitigt. Aber auch die Nothwendigkeit der Einschliessung der Flamme in einen geschlossenen Glaskörper liegt nicht mehr vor; sie ist dadurch beseitigt, dass die Verbrennungsprodukte central und zwar nach unterwärts abgeführt werden, indem der Luftregenerator aussen um den Flammenregenerator derart angebracht ist, dass die heisse Luft einen selbstständigen Auftrieb derselben verursacht, also unabhängig von der Esse zugeführt wird. Es bildet sich auch eine von der Esse unabhängige Flamme, welche den inneren Kamm und den Porzellancylinder umgiebt und nur am oberen Theil desselben von der Esse central nach unten angesogen wird. Zur Verstärkung des Auftriebes der Luft dient noch die Verlängerung der metallischen die Regeneratoren bildenden Brennerkörper nach unten. Die durch das Metall nach unten geleitete Wärme erhöht die heisse Luftsäule im Regenerator und dient somit sowohl auch zur Erhitzung der Luft wie zur Verstärkung des Auftriebes derselben.

Eine Umschliessung der Flamme durch eine Glaskugel oder einen Cylinder wird durch den unabhängigen Auftrieb vollständig unnöthig, und man muss daher die Regenerativbrenner als Freibrenner bezeichnen. Die Regenerativ-Gasbrenner können jedoch sowohl mit als auch ohne Glascylinder in Anwendung gebracht werden, doch ist im Allgemeinen vorzuziehen einen sogenannten Lichtschützer zu verwenden, bestehend

aus einem kurzen Glascylinder x, welcher nur den unteren Theil der Flamme umgiebt. Der Lichtschützer wird meistens aus Opalglas hergestellt um die Flamme gegen Wind und Zug, und um das Auge gegen die blendende Wirkung der Flamme zu schützen. Bauchcylinder, welche die Flamme ganz einschliessen, ermöglichen eine Verwendung des Brenners bei Zugluft und Wind, während sich die Anwendung der Apparate ohne Cylinder besonders für geschlossene Räume mit geeignetem Schirm oder Reflector, im Freien dagegen nur in Laternen, Glasglocken oder Kugeln empfiehlt. Die Regenerativ-Beleuchtungsapparate werden in verschiedenen Grössen angefertigt; Verbrauch und Leuchtkraft stellen sich je nach der Qualität des Gases wie folgt:

	Verbrauch in Liter für die Stunde	Lichtstärke in Normalkerzen	Verbrauch für Kerze und Stunde
Grösse IV	200—250	35—45	5,6 Liter
„ III	350—450	60—90	5,3
„ II	600—700	130—180	4,2
„ I	1400—1600	300—400	4,2

Die zweite, mit Centralesse versehene Art, welche mit 0 bezw. 00 u. s. w. bezeichnet wird, ist bis jetzt in drei Grössen hergestellt:

	Verbrauch in Liter für die Stunde	Lichtstärke in Normalkerzen	Verbrauch für Stunde und Kerze
Grösse 0	2000—2200	500—600	etwa 3,8 Liter
„ 00	2400—2600	650—750	„ 3,5
„ 000	3800—4000	1000—1100	„ 3,5

Da bei grösseren Apparaten der Verlust von ausstrahlender Wärme verhältnissmässig geringer ist und die Verhältnisse der Querschnitte und der Regeneratorflächen sich, den physikalischen Bedingungen entsprechend, genauer herstellen lassen, so stellt sich, wie aus obigen Zahlen ersichtlich, der Gasverbrauch derselben gegenüber den kleineren Apparaten bedeutend geringer. Aber auch der kleinste derselben consumirt bei gleichem Lichteffekt nur halb soviel Gas, als der beste bekannte gewöhnliche Brenner. Der kleinste Flachbrenner der oben beschriebenen Art zählt 8 Gasröhrchen, der andere 11 und geben folgende Resultate:

	Verbrauch	Lichtstärke durchschnittlich vorn u. seitlich	Verbrauch für Stunde u. Kerze
mit 8 Röhrchen	120 Liter	20 Normalkerzen	6 Liter
mit 11 „	210	vorn 57, seitl. 33	5

Die Flachbrenner eignen sich vorzugsweise zu Wandlichtern und in allen solchen Fällen, wo Licht vorzugsweise nach einer Richtung geworfen werden soll, also für Fabriken und Arbeitsräume, zur Schaufenster- und Rampenbeleuchtung der Theater.

Es bedarf der besonderen Hervorhebung, dass das gewöhnliche Leuchtgas, wie es die betreffende Leitung ergiebt, unter allen Umständen genügt, und dass die Regenerativ-Gasbrenner zur besseren Verwendung des Gases Zusätze von Carbongas, Naphtalin, Albocarbon oder wie immer diese in neuerer Zeit so beliebten Lichterhöhungsstoffe alle heissen,

welche, wenn auch nicht alle gefährlich, immerhin eine umständliche Behandlung erfordern, durchaus nicht benöthigen. Nichts hindert jedoch daran, durch entsprechende Zusätze solcher Stoffe den Gasverbrauch ebenfalls entsprechend zu reduciren oder die Lichtwirkung zu erhöhen, da diese Apparate besonders geeignet erscheinen, sogar schwer verdampfende Oele, wie Solaröl, Petroleum, Paraffin, auf einfache Weise zur Carbonisirung des Gases zu verwenden. Auch Oelgas ist in den meisten Fällen sehr wohl zu verwenden, nur muss der Gasregulator, mit welchem jeder Brenner versehen ist, dem Verbrauch entsprechend umgewechselt oder anders regulirt werden. Für sehr schweres Gas bedarf der Brenner einer geringfügigen Veränderung der Gasausströmungsöffnungen und der Luftvertheilungskämme, um dann verhältnissmässig dieselben günstigen Resultate zu gewähren. Bezüglich der oben hervorgehobenen Concentrirung des Lichtes empfehlen sich namentlich die Sonnenbrenner, welche die Eigenschaft haben, ein grosses Lokal von einer Lichtquelle aus gleichmässig und schattenlos zu beleuchten, ebenso die eigenthümlich construirten schattenlosen Laternen. Obgleich die Lichtwirkung bei freier Ausstrahlung nach allen Richtungen bekanntlich mit den Quadraten der Entfernung von der Lichtquelle abnimmt und daher eine möglichst grosse Vertheilung der Lichtquellen empfehlenswerth erscheint, so bemerkt Siemens ausdrücklich, dass dies kein auf alle Fälle passendes Gesetz ist; man kann sogar das Licht auf beliebige Entfernung fortleiten, sobald man geeignete Reflectoren dazu verwendet. Uebrigens eignet sich diese Beleuchtung sehr wohl zu gleichzeitiger Verwendung mit gewöhnlichen Brennern, wenn aus besonderen Rücksichten die alten Einrichtungen ganz oder zum Theil beibehalten werden sollen, oder wo eine specielle Vertheilung des Lichtes erforderlich erscheint.

O. Grothe in Dortmund (*D. R. P. Nr. 13,211) hat ebenfalls eine Gaslampe mit selbstthätigem Vorwärmer construirt. Das Leuchtgas wird hier durch ein spiralförmig gewundenes Rohr geführt, welches von der darunter angebrachten Leuchtflamme erwärmt wird.

Erhöhung der Leuchtkraft von Flammen mittels Elektricität. J. W. Watson in Saint-Marychurch, England (D. R. P. Nr. 15,781) will in die Leuchtflammen einen starken elektrischen Strom einleiten, welcher angeblich elektrolytisch wirkend die Bestandtheile der Flammen zersetzt und dadurch die Leuchtkraft erhöht.

Nach Versuchen von Bremont[1]) nimmt die Leuchtkraft des Gases mit der Verdünnung der Luft derart ab, dass der Erhebung von je 50 Metern eine Abnahme der Leuchtkraft um eine Einheit entspricht, so dass sich für folgende Städte eine Leuchtkraft ergeben würde von:

1) The Engin. and Mining Journ. 1881 p. 324.

	Höhe in Metern	Luftdruck in Millimetern	Leuchtkraft
Paris . . .	0	0,754	105
Wien . . .	68	0,747	103
Moskau . .	235	0,732	99
Madrid . .	573	0,705	87
Mexiko . .	2212	0,572	30

Die durch Luft entleuchtete Flamme des Bunsen'schen Brenners wird nach Wibel wieder leuchtend, wenn man eine Platinröhre in die Brennermündung steckt und erhitzt. R. Blochmann[1]) zeigt nun, dass dieses Erhitzen einestheils wie ein theilweises Schliessen der Luftzuführungsöffnungen wirkt, andererseits das dadurch an Sauerstoff ärmere Gasgemisch auch chemisch verändert. Das angewendete Königsberger Leuchtgas hatte folgende Zusammensetzung:

Wasserstoff	52,75
Grubengas, CH_4	35,28
Aethylen, C_2H_4	2,01
Propylen, C_3H_6	0,72
Benzoldampf, C_6H_6	0,66
Kohlenoxyd, CO	4,00
Kohlensäure, CO_2	1,40
Stickstoff	3,18
	100,00

Hiervon 38,7 Vol. mit 61,3 Vol. Luft gemischt, zeigte das Gasgemisch vor (I) und nach dem Durchleiten (II) durch das glühende Platinrohr folgende Zusammensetzung:

	I		II
Wasserstoff	20,41		0,57
Methylen, CH_4	13,65		12,54
Aethylen, C_2H_4	0,78		0,30
Propylen, C_3H_6	0,29		0,31
Benzol, C_6H_6	0,25		0,19
Kohlenoxyd, CO	1,55		3,12
Kohlensäure, CO_2	0,54		1,37
Stickstoff	1,23	49,68	49,68
Luft, N_2	48,45		
Luft, O_2	12,85		—
Wasser, H_2O	—		22,47
	100,00		90,55

Es findet demnach in dem heissen Platinrohr, soweit der vorhandene Sauerstoff reicht, eine Verbrennung namentlich des Wasserstoffes statt. Der Wibel'sche Versuch scheint somit zwar zu zeigen, dass die durch Luft entleuchtete Flamme direkt durch Temperaturerhöhung leuchtend wird, beweist aber thatsächlich nichts weiteres, als dass eine durch Beimischung von inerten Gasarten theilweise ihrer Leuchtkraft beraubte Flamme durch Erhitzen des ausströmenden Gasgemenges wieder hell-

1) Liebig's Annal. 207 p. 167.

leuchtend wird. — K. Heumann [1]) bemerkt, dass bei der Entleuchtung durch Luft Wärmebindung, Oxydation und Verdünnung gleichzeitig wirken.

R. Müncke in Berlin (*D. R. P. Nr. 15,407) erreicht eine nicht zurückschlagende Flamme von grossem Umfange, schwach bläulicher Färbung und in allen ihren Theilen gleichmässiger hoher Temperatur dadurch, dass er durch einen trichterförmigen Aufsatz das obere Ende der Brennerröhre einer Bunsen'schen Gaslampe erweitert, deren Rohr von der Ausströmungsspitze weiter abgerückt werden kann. Jene intensiv blaue Flamme theilt er in eine grosse Zahl von Flämmchen mit stark blauer Färbung dadurch, dass er die obere weite Oeffnung des Trichters mit einem convex, am besten paraboloidisch gestalteten Metallblech oder Metallgewebe verschliesst. Entfernt man dann die Brennerröhre allmählich von der Gasausströmungsspitze, so wird der anfangs flatternde, wenig gefärbte Innenkegel der Flamme zunehmend kleiner und lebhafter gefärbt, bis er sich schliesslich der Wölbung des convexen Aufsatzes anpasst, an welchem alsdann eine der Anzahl der Oeffnungen entsprechende Zahl von kleinen, halbkugeligen, kräftig blau gefärbten Flämmchen sich bilden. Es ergibt sich eine grosse schwach bläulich gefärbte Flamme von sehr hoher und in allen ihren Theilen gleichmässig vertheilter Temperatur (ein 5 Millim. dicker Kupferdraht schmilzt in 3 Minuten ab), welche sich ganz besonders für Glüh- und Schmelzarbeiten in chemischen Laboratorien eignet und auch zur Erzeugung von monochromatischem Licht mit grossem Vortheil Anwendung finden kann. In den Zapfen des eisernen Fusses *A* (Fig. 260) ist seitlich das Schlauchstück *B* für die Gaszuleitung, oben die Gasausströmungsspitze *C* und das Rohr *D* geschraubt, welches der Länge nach mit drei weiten Längsausschnitten versehen ist. Ueber das Rohr *D* lässt sich das doppelt so lange Rohr *E* mit Reibung schieben, so dass die Längsausschnitte des Rohres *D* entweder ganz, oder theilweise verdeckt werden können. Als Handhabe dient die Scheibe *M*. *G* ist ein geschlitzter, auf *D* verschiebbarer Ring, mit drei gekrümmten Drähten zur Aufnahme des Flammenmantels, *F* der trichterförmige, bis an den Wulst *O* in die Röhre *E* hineintretende Aufsatz mit convex geformtem Kopf *P* aus Drahtgewebe oder Siebblech. Vor dem Entzünden der Lampe sind die drei Längsausschnitte der Röhre *D* verdeckt; durch allmähliche Verschiebung der Röhre *E* vergrössern sich dieselben, die Flamme verliert zunehmend an Leuchtkraft, der Innenkegel wird immer kleiner und kräftiger gefärbt und verschwindet endlich ganz.

Fig. 260.



1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 p. 1250 und 2210.

In diesem Zustande brennen die zahlreichen halbkugeligen hellblauen Flämmchen auf der Oberfläche des convex geformten Kopfes, während die grosse schwach leuchtende Flamme eine gleichmässig vertheilte, sehr hohe Temperatur entwickelt.

A. Terquem[1]) lässt die Luft beim Bunsen'schen Brenner von unten zutreten. Auf einem eisernen Fusse ist das messingene Gaszuleitungsrohr mit der Ausströmungsspitze *c* (Fig. 261) befestigt, über welcher das Brennerrohr *a* mittels der Schraube *f* an den beiden Tragsäulen *d* auf und nieder bewegt werden kann. Die beiden sich kreuzenden Metallblättchen stehen etwas über der Brennerröhre hervor und theilen, wie bereits früher bemerkt, die Oeffnung in vier gleiche Theile. Soll die Lampe in Gebrauch genommen werden, so schiebe man das

Fig. 261.



Fig. 262.



Brennerrohr *a* dicht auf das Gaszuleitungsstück, zünde das ausströmende Gas an und ziehe das Rohr wieder in die Höhe, bis an der Basis der Flamme vier kleine Kegel von blaugrüner Farbe entstehen. Entzündet man das Gas, ohne das Brennerrohr niederzuschieben, so tritt leicht ein Zurückschlagen der Flamme ein. Zur Herstellung von monochromatischem Licht wird auf einer hohen Messingsäule das Gaszuleitungsstück durch die Schraube *f* (Fig. 262) gehalten und das Brennrohr *a* durch die Schraube *g* eingestellt. An der Säule lässt sich ferner ein sechsarmiger Stern *D* verstellen, in dessen federnden Arme sich Eisendrähte von verschiedener Form einschieben lassen. Der Schornstein *e* soll die Flamme ruhiger machen und den oberen Theil derselben verdecken. Die in dem Sterne befestigten Eisendrähte werden zur Er-

1) Dingl. Journ. 240 p. *377.

zeugung von gelbem Lichte vorbereitet, indem man die Drahtösen erst in Salzwasser und dann in geschmolzenes und gepulvertes Kochsalz taucht. Hierauf schiebt man die Drähte wieder in die Arme des Sternes und erwärmt das Salz vorsichtig über kleiner Flamme, bis es zum Schmelzen kommt. Man hebt nun das Brennerrohr *a* so weit, bis die kleinen Kegel an der Basis der Flamme entstehen, und senkt die Salzperlen, bis diese den Gipfel der Kegel berühren (vgl. Jahresber. 1880 S. 904).

Bei dem mehrflammigen Brenner mit gleichzeitiger Luft- und Gasregulirung von J. Schober[1]) geschieht die Regulirung sämmtlicher Flammen einfach durch eine seitliche Bewegung der Schlauchtülle, welche nach der einen Seite hin die Zuströmung für Luft und Gas öffnet, nach der andern Seite hin dieselbe verschliesst.

Feuerungsanlagen.

Die Controllampe für Feuerungen von V. J. Laurent in Valdoie, Frankreich (*D. R. P. Nr. 11,221) besteht aus einem hufeisenförmigen Gehäuse *D* (Fig. 263 und 264), welches durch Scheidewände in drei Abtheilungen *l*, *o* und *p* getheilt ist, die mit den Röhren

Fig. 263.

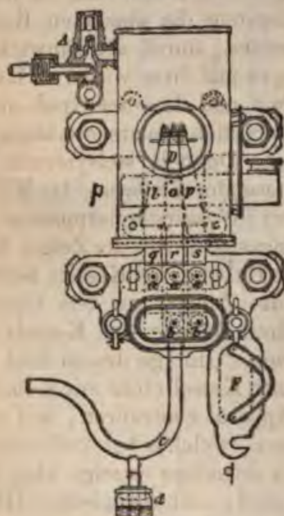
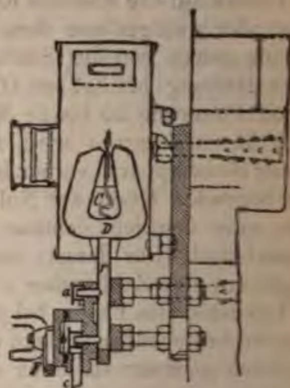


Fig. 264.



q, *r* und *s* in Verbindung stehen. Diese Rohre münden in durchlöcherte Kapseln *a*, durch welche dem Docht der Lampe *C* eine gewisse Menge Luft zugeführt wird. Die Rohre *r* und *s* stehen ausserdem noch mit

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 p. *236.

den Kapseln *b* in Verbindung, welche sich in einer durch den Deckel *F* verschliessbaren Kammer befinden, die durch Rohr *c* mit Wassersack *d* mit dem Verbrennungsherd verbunden ist, und eine den Oeffnungen von *b* entsprechende Mischung von Luft und Rauch dem Dochte zuführen. Ein Gebläse *A* saugt die Verbrennungsprodukte der Lampe ab und die Luft und Rauchmenge an. Der Docht ist somit von drei verschiedenen Gasströmen umgeben, und zwar befindet sich das erste Drittel in einem reinen Luftstrom, brennt ununterbrochen und dient zum Anzünden der übrigen. Das zweite Drittel umgiebt ein Gemenge von Luft und Rauch vom Verbrennungsherd und zwar in einem solchen Mischungsverhältniss, dass dieser Theil des Dochtes brennt, wenn die Zusammensetzung des Rauches einem guten Gang der Feuerung entspricht. Der Gasstrom, welcher das letzte Drittel des Dochtes umgiebt, enthält etwas mehr Rauch, so dass dieses nur dann brennt, wenn der Rauch einen Ueberschuss an Luft enthält. Bei normalem Gang dürfen nur die zwei ersten Theile des Dochtes brennen. — In entsprechender Weise führt O. Raaz in Celle (*D. R. P. Nr. 14,330) eine Gasflamme in den Rauchkanal ein, aus deren Leuchten oder Nichtleuchten er auf die Beschaffenheit der Rauchgase schliesst.

Als Feuerungscontrolapparat für Dampfkessel beschreibt F. Knackmuss in Greussen (*D. R. P. Nr. 12,110) eine Vorrichtung, welche auf der Beobachtung beruht, dass sich bei jedem mit Vorfeuerung versehenen Dampfkesselsystem die einzelnen Kessel, sobald dieselben in Betrieb genommen werden, durch die Einwirkung des Feuers auf die äusseren Kesselwandungen mit ihrer vorderen Hälfte mehr oder weniger von ihrer Basis abheben und dass der Grad dieser Hebung genau von der Stärke des einwirkenden Feuers abhängig ist. Diese Hebung beträgt am Oberkessel eines Doppelkesselsystemes bei starker Feuerung 15 bis 18 Millim., bei normaler Feuerung 10 Millim. Nach Knackmuss wird nun mit dem Wasserstandsapparate ein kleiner Hebelapparat verbunden und so eingestellt, dass der Zeiger beim kalt liegenden Kessel auf Null steht. Jede Hebung des Kessels bewirkt dann eine deutlich sichtbare Drehung des Zeigers an dem Controlapparat und zwar derart, dass je 4 Millim. Hebung des Kessels den Zeiger um eine Zahl weiter vorrücken lassen. Infolge dessen lässt sich die Intensität des Feuers bei jedem einzelnen Kessel einer aus mehreren Kesseln bestehenden Anlage durch den Apparat controliren, und zwar angeblich genauer als durch ein Manometer, welches bei verbundenen Kesseln nur den gemeinsamen Dampfdruck derselben anzeigt, aber über die Art, wie der einzelne Kessel bedient wird, nichts angiebt. (Diese Angaben sind mit Vorsicht aufzunehmen.)

Ueber die Ausnutzung der Brennstoffe in Dampfkesselfeuerungen berichtet F. Fischer[1]). Derselbe hatte Gelegenheit, in der Palmkernölfabrik von G. Zimmermann in Berlin

1) Dingl. Journ. 242 p. *40.

eine neue, von W. Heiser (*D. R. P. Nr. 12,977 u. Nr. 15,450) angelegte Dampfkesselfeuerung zu untersuchen. Dieselbe ist bei einem Einflammrohrkessel (Fig. 265 bis 267) als Vorfeuerung, bei einem da-

Fig. 265.

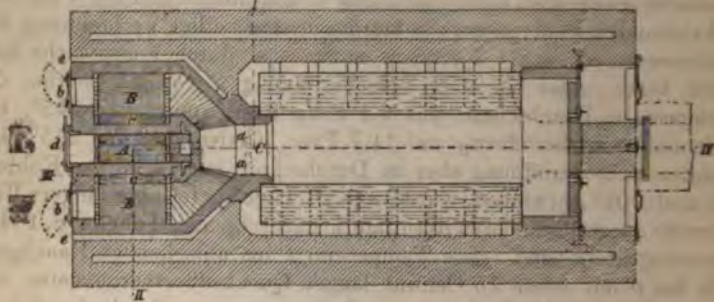
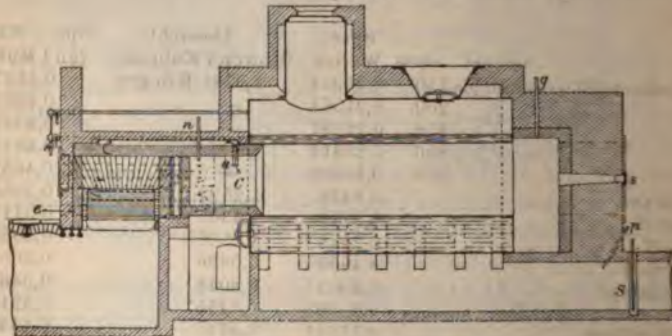


Fig. 266.



Fig. 267.



nebenliegenden Zweiflammenrohrkessel als Unterfeuerung ausgeführt. Die von der Thür d aus in den Schacht A eingefüllten Kohlen werden

hier vorgewärmt, theilweise entgast, rutschen dann zu beiden Seiten auf dem schrägen Rost *r* herunter, um hier und auf den wagrechten Rosten der von *b* aus zugänglichen Brennkammern *B* völlig zu verbrennen. Die durch die Oeffnung *e* angesaugte Luft umzieht die Wandungen der Brennkammern *B*, erhitzt sich weiter in den Zwischenräumen der beiden in einander gesteckten Chamotteröhren *C* und mischt sich bei *a* mit den durchziehenden Feuergasen, um hierdurch eine völlige Verbrennung der Rauchgase zu erzielen. Nachdem er zunächst durch Vorversuche festgestellt hatte, dass bei einer Schieberöffnung *S* von 24 Centim. die Rauchgase im Durchschnitt mit 6,1 Proc. Kohlensäure und 245°, bei 11 Centim. Schieberöffnung mit 11,7 Proc. Kohlensäure und 215°, bei 9 Centim. Schieberöffnung aber im Durchschnitt mit 14,2 Proc. Kohlensäure und 201° entwichen, wurde wenige Tage später eine längere Versuchsreihe ausgeführt, deren Resultate in nachfolgender Tabelle (S. 1048) zusammengestellt sind. Die Temperatur *t* der abziehenden Rauchgase wurde bei *p* mit einem 75 Centim. langen Quecksilberthermometer, die Temperatur *T* am Ende des ersten Zuges mit einem durch das Schauloch *s* eingeführten neuen Graphitpyrometer von Steinle u. Hartung bestimmt.

Eine Durchschnittsprobe der zur Heizung des Kessels verwendeten westfälischen Nusskohlen (Shamrock) bestand aus:

Kohlenstoff	85,14
Wasserstoff	4,62
Schwefel, flüchtig	1,04
Schwefel in der Asche	Spur
Sauerstoff und Stickstoff	6,20
Wasser	1,06
Asche	1,94
	100,00

entsprechend einem Brennwerthe von etwa 8300 W.-E.

Zur bequemeren Berechnung des Wärmeverlustes durch die Rauchgase [1]) möge zunächst eine Zusammenstellung der specifischen Wärme der hier in Frage kommenden Gase berechnet auf 1 Kubikm. derselben, folgen:

		Spec. Wärme	Gewicht von 1 Kubikm.	Spec. Wärme von 1 Kubikm.
Kohlensäure (CO_2) von 10 bis	150°	0,20914	1,9781 Kilogrm.	0,4137
	200	0,21564	—	0,4265
	250	0,22197	—	0,4391
	300	0,22812	—	0,4512
	350	0,23409	—	0,4631
Kohlenoxyd		0,2450	1,2593	0,3084
Sauerstoff		0,21751	1,4303	0,3111
Stickstoff		0,2438	1,2566	0,3064
Wasserstoff		3,4090	0,0896	0,3054
Wasserdampf		0,48051	0,8048	0,3867
Methylwasserstoff (CH_4)		0,59295	0,7155	0,4243
Schwefligsäure		0,15531	2,8640	0,4448

1) Vergl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1880), p. 144.

Bemerkungen

1 Kubikm. Luft enthält 16,5 Grm. Wasser.

bis 10 Centim.

Luft enthält Grm. Wasser.

Luft Grm. Wass

somit für

	Wärmeverlust
	128 W.-E.
	46
	554
	8
	55
	791 W.-E.

Verbrennung des Wasser- Grm. Wasser.

Für je 1 Kilogr. Kohle entwichen demnach durchschnittlich 12,93 Kubikm. Verbrennungsgase mit 791 W.-E., entsprechend einem Wärmeverlust von 9,5 Proc. Die Rauchgase des zweiten Kessels hatten an diesem Tage 11,3 bis 16,5 Proc. Kohlensäure. Eine wenige Tage später ausgeführte kleinere Versuchsreihe ergab, dass bei 11 Centim. Schieberöffnung die Gase mit 12 Proc. Kohlensäure und 230° entwichen, entsprechend einem Wärmeverlust von etwa 11,5 Proc., bei 9 Centim. mit 16,1 Proc. Kohlensäure und 206°, entsprechend etwa 8 Proc. Wärmeverlust. Brennbare Gase waren trotz des geringen Luftüberschusses nicht nachweisbar; dieses günstige Verhältniss ist wohl der theilweisen Entgasung im Füllschacht, sowie dem Umstande zuzuschreiben, dass die Feuergase zunächst durch das glühende Chamotterohr hindurchgehen müssen, bevor sie mit abkühlenden Kesselflächen zusammenkommen. Dem entsprechend war auch die Russbildung bei beiden Kesseln gering, so dass aus dem Schornstein nur dann schwarzer Rauch entstieg, wenn der Heizer aus dem Kohlenschacht eine grössere Menge nicht genügend erhitzter Kohlen auf den Planrost in *B* niederstiess. Die complicirte Luftzuführung bei *a* dagegen erwies sich, wie vorauszusehen war, nach obigen Analysen als zwecklos, da das Verschliessen derselben ohne nachweisbaren Einfluss auf die Rauchgase war. — Bokelberg[1]) hat mit derselben Feuerungsanlage Verdampfungsversuche ausgeführt, welche befriedigend ausfielen. — J. Schnirch[2]) hat Heizversuche mit Kladnoer und Mireschauer Steinkohle ausgeführt. — H. Bunte[3]) macht weitere Mittheilungen über die Ergebnisse der Münchener Heizversuchsstation (vgl. Jahresb. 1880 S. *926). — Auf eine Anzahl neuer Dampfkesselfeuerungen mag verwiesen werden[4]).

H. Bunte[5]) berichtet über Versuche mit einem auf dem Frankfurter Gaswerke aufgestellten Ofen für Wassergas (Jahresber. 1879 S. 1212). Die Heizung in diesem Quaglio'schen Apparate[6]) dauerte je 6 Minuten, die nachfolgende Vergasung 4 Minuten, so dass unter Einschluss des Einfüllens von Brennstoff, Ausschlackens u. dgl. der Process stündlich 4mal wiederholt werden konnte. Im Mittel aus sämmtlichen Versuchstagen wurden innerhalb einer solchen Periode von 10 Minuten, also innerhalb 4 Minuten Gasmachens 21 Kubikm. Gas erzeugt, und eine Tagesproduktion von 2400 bis 2600 Kubikm. Wassergas erzielt. Der Koksverbrauch stellte sich im Mittel aus sämmtlichen Versuchen für 100 Kubikm. Gas auf 81,65 Kilogr. oder bei 20 Proc. Rückständen, welche beim Putzen des Generators herausgezogen wurden, auf 65,32 Kilogrm. reine Kohle. Auf 1 Kilogrm. Koks kommen

1) Dingl. Journ. 242 p. 426.
2) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1881 p. 574.
3) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1881 p. *1.
4) Dingl. Journ. 239 p. *116; 240 p. *196 und 369.
5) Journ. für Gasbeleuchtung 1881 p. 523.
6) Dingl. Journ. 238 p. *148.

somit 1,225 Kubikm. Wassergas oder auf 1 Kilogrm. Kohlenstoff 1,531 Kubikm. Da die Kammern beim Beginn des Vergasens mit Verbrennungsgasen bez. mit Luft gefüllt sind, so hatte das erhaltene Gas folgende Zusammensetzung:

7,3	Proc.	Kohlensäure
0,7	„	Sauerstoff
34,5	„	Kohlenoxyd
50,0	„	Wasserstoff
7,5	„	Stickstoff (als Rest)
100,0	Proc.	

Während das erzeugte Gas in der ersten Minute nur 5 bis 6 Proc. Kohlensäure enthielt, stieg der Kohlensäuregehalt desselben naturgemäss mit Abnahme der Temperatur, so dass er nach 4 Minuten schon 14 Proc. betrug. Die bei der jedesmaligen Heizung entweichenden Gase hatten bei 14 Proc. Kohlensäure und 6 Proc. Sauerstoff 660°, entsprechend einem Wärmeverlust von 35,2 Proc. der gesammten Verbrennungswärme, oder 23 Proc. des zur Erzeugung des Wassergas aufgewendeten Brennstoffes. Das entweichende Wassergas hatte 500°, entsprechend 3 Proc. Wärmeverlust, so dass, einschliesslich des Verlustes durch Leitung, Strahlung u. dgl. der Gesammtwärmeverlust 51,1 Proc. des Heizwerthes der aufgewendeten Koks betrug und nur 48,9 Proc. im Wassergas nutzbar wurden. — C. Winkler[1]) macht einige Bemerkungen über das Wassergas.

Die Ausnutzung der Brennstoffe in Lokomotiven hat F. Fischer[2]) untersucht. Einige der am 31. März d. J. erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle (S. 1051) zusammengestellt. Gefeuert wurde mit Stückkohle des Hörder Vereins. Hierbei wurde die Temperatur mittels eines genau eingestellten Graphitthermometers von Steinle u. Hartung bestimmt, welches unter der Dampfausströmung eingesetzt war, um so von dem Apparatwagen aus auch während der Fahrt die Wärme der abziehenden Rauchgase ablesen zu können, ohne dass der ausströmende Dampf auf das Thermometer einwirken konnte.

Sieht man von den Proben ab, welche bei offener Thür (wegen Dampfüberfluss) genommen wurden, so enthalten die Rauchgase bei freier Fahrt etwa 12 Proc. Kohlensäure bei einer Temperatur von 300 bis 350°. Sobald die Maschine stillsteht, steigt in Folge des geringen Zuges der Kohlensäuregehalt bis 17,5 Proc., der Sauerstoff verschwindet fast völlig und es tritt etwas Kohlenoxyd auf, während die Temperatur bis auf 260° heruntergeht. Fast das gleiche Resultat wurde am 26. April erhalten. Bei freier Fahrt schwankte der Kohlensäuregehalt von 8,5 bis 13,6 Proc., die Temperatur von 290 bis 350°; beim Stillstand stieg der Kohlensäuregehalt bis 17,6 Proc., während auf 4 Bahnhöfen während des Stillstandes der Gehalt an unverbrannten Gasen 2,1 Proc. nicht überstieg. Bei der Fahrt am 29. März wurden 45 Proben genommen, die

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1881 p. 539.
2) Dingl. Journ. 241 p. 449.

Zeit Uhr	Zeit Min.	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Kohlen-wasserstoff	Sauerstoff	Temperatur	Bemerkungen
9	5	11,1	—	—	8,8	—	Freie Fahrt.
	8	8,2	—	—	11,9	305	
†	12	9,36	0	0	10,08	—	
	18	9,5	—	—	9,8	—	
	25	12,0	—	—	7,5	310	
†	28	17,50	0,84	Spur	1,04	—	Regulator u. Aschenklappe geschlossen.
	34	17,6	—	—	0,8	280	Stillstand, Bahnhof Wunstorf.
	42	5,9	—	—	14,3	324	Freie Fahrt, Thür etwas geöffnet.
†	48	12,08	8,42	0,84	0,90	—	Bahnhof Neustadt.
	54	3,4	—	—	16,9	330	Freie Fahrt, Thür geöffnet.
10	—	12,8	—	—	6,1	300	Regulator geschlossen.
	4	12,9	—	—	6,6	280	Bahnhof Hagen.
	10	7,9	—	—	12,3	305	Freie Fahrt.
	12	—	—	—	—	260	Abfahrt aus Linsburg.
	17	9,8	—	—	10,2	300	Freie Fahrt, vordere Aschenklappe geschlossen.
	39	9,2	—	—	9,9	305	
†	44	16,74	1,68	0	0,62	290	Stillstand, Bahnhof Rohrsen.
	46	8,5	—	—	11,3	300	Freie Fahrt.
	51	13,4	—	—	6,0	355	
	57	7,5	—	—	12,5	290	Abfahrt nach Eistrup.
11	3	8,8	—	—	10,8	350	Freie Fahrt.
†	7	16,90	0,96	0	1,12	300	Station Döverden.
†	14	12,95	0	0	7,60	310	Freie Fahrt, Aschenklappe geschlossen.

Die mit † bezeichneten Proben wurden über Quecksilber untersucht.

Temperatur wurde aber nicht bestimmt. Der Kohlensäuregehalt betrug hier bei freier Fahrt im Durchschnitt fast 11 Proc. und stieg beim Stillstand auf 16,8 Proc. Berücksichtigt man die ungemein schwierigen Verhältnisse des Lokomotivbetriebes gegenüber den eingemauerten Kesseln, so ist obiges Resultat als sehr günstig zu bezeichnen. Gingen doch bei der Fahrt am 31. März nur 15 bis 20 Proc. der Gesammtwärme durch den Schornstein verloren, während bei stationären Kesseln nicht selten das doppelte in die Luft gejagt wird. Im hohen Grade wünschenswerth wäre es aber, wenn diese Versuche von den Bahnverwaltungen in umfassender Weise fortgeführt würden, um so die zur allgemeinen Beurtheilung von Lokomotivfeuerungen erforderlichen Grundlagen zu schaffen.

Die Vortheile und Nachtheile der Luftheizungen besprechen H. Fischer, M. Gruber und v. Fodor[1]) (vgl. Jahresb. 1880 S. 941). — Gruber[2]) bespricht ferner den Nachweis des Kohlenoxyds und sein Vorkommen in den Wohnräumen[3]). — A. Ancelin[4]) empfiehlt

1) Deutsche Viertelj. f. öffentl. Gesundheitspflege 1882 p. 101.
2) Dingl. Journ. 241 p. 219.
3) Vergl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe p. 208.
4) Compt. rend. 93 p. 309.

zum Erwärmen von Eisenbahnwag
essigsaurem Natrium.

Als Wärmeschutzmasse für Damp
F. Becker in M.-Gladbach und H. Mülle
Nr. 12,217) zwei Lagen eines zähen und st
welchen eine Watte von Baumwolle, Wolle, F
— Setzt man nach den Versuchen von C.
wärmeleitungsfähigkeit des Haarfilzes = 100,
mittel nachstehende Werthe:

Schlackenwolle Nr. 2 . .	
Sägespäne	
Schlackenwolle Nr. 1 . .	
Holzkohle	
Fichtenspäne	
Lehm	
Asbest	
Luft	

Feuerlöschmittel: V. v. Schlip
Nr. 12,800) füllt in aus Pergamentpapier od
stellte Hülsen zunächst 4 Theile eines durch
schwefelsaurem Aluminium und 142 Theilen sc
432 Theilen Wasser erhaltenen Doppelsalzes
scheibe von Pergamentpapier davon getrenn
Natrium. Bei der Verwendung zerbricht ma
den gesammten Inhalt in dasjenige Wasser, w
werden soll. (Die Wirkung des schwefligsau
dation der Flamme den Sauerstoff zu entziehe
lich.) — Extincteurfüllung. Um die
säure bei der Füllung der kleinen Feuerspritz
nach dem Vorschlage von M. Burstyn[2]) sa
den, welches sich mit dem Bicarbonat nach fol
$NaHCO_3 + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + CO_2$
Wirkung der Flüssigkeit wird noch erhöht, w
kohlensauren Natriums Ammoniumcarbonat
in Hannover (*D. R. P. Nr. 15,039) giebt ei
richtung an, um mittels tropfbar flüssige
zu sättigen und zu Feuerlöschzwecken weit
flüssige Kohlensäure befindet sich in einem d
ebenso das Wasser. Kohlensäure- und Wasse
Rohr mit eingeschaltetem Druckreductionsve
bindung. Die in Gasform in den Wasserbehäl
säure sättigt das Wasser, bis der durch das
Druck im Wasserbehälter erreicht ist; der Dr
den weiteren Zutritt von Kohlensäure. In
Druckes wird das kohlensaure Wasser dem

1) Engin. and Mining Journ. 32 p. 14.
2) Mittheil. a. d. Gebiete des Seewesens 188

Abflusshahnes in kräftigem Strahl entströmen. — Der gleiche Vorschlag ist bereits früher gemacht worden [1]).

Zündstoffe.

Zur Darstellung der von Phosphor freien Zündhölzer, welche sich auf jeder Reibfläche entzünden lassen, bereitet L. Wagner in Mühlheim a. Rh. (D. R. P. Nr. 11,474) die Masse aus $1^1/_3$ Th. Kölner Leim, $1^1/_3$ Th. Gelatine, $1^1/_3$ Th. Leiogomme, 16 Th. chlorsaurem Kalium, 34 Th. unterschwefligsaurem Blei, 6 Th. Schwefelantimon, 5 Th. Bleisuperoxyd, 5 Th. Holzkohlenstaub, 10 Th. Glaspulver, 4 Th. Salpeter, 1 Th. Schwefel, 30 Th. Wasser. Das unterschwefligsaure Blei stellt L. Wagner her, indem er 4 Th. salpetersaures Blei in einem Kübel in 12 bis 20 Th. heissem Regenwasser löst und 3 Th. unterschwefligsaures Natrium in einem anderen Gefäss in 9 bis 16 Th. Wasser. Die letzte Lösung wird unter fortwährendem Umrühren in die Bleilösung gegossen. Den entstehenden Bleiniederschlag lässt man absetzen, zieht die obenstehende helle Lauge sorgfältig ab, füllt wieder mit frischem Regenwasser und wiederholt dieses Auswaschen mindestens 4 bis 5 mal. Der Niederschlag wird dann ausgepresst und entweder bei nicht zu starker Erwärmung getrocknet und pulverisirt, oder aber in feuchtem, teigartigem Zustand zur Zündmasse verwendet. Die eigentliche Bereitung der Zündmasse findet nun in folgender Weise statt: Der Leim, 6 bis 8 Stunden, und die Gelatine, $^1/_2$ Stunde vorher eingeweicht, werden in der vorgeschriebenen Menge Wasser mit dem Leiogomme gekocht. In diese heisse Lösung wird, nachdem dieselbe vom Feuer entfernt worden, das chlorsaure Kalium eingetragen und vollständig gelöst. Hierauf wird das auf das Trockengewicht berechnete feuchte unterschwefligsaure Blei eingerührt und schliesslich der Reihe nach die übrigen Stoffe, wie sie vorstehend angegeben sind. Die ganze Mischung wird schliesslich auf einer gewöhnlichen Reibmühle ganz fein gemahlen und in lauwarmem Zustand zum Eintunken der Hölzer benutzt. (Vgl. Jahresb. 1861 S. 719.)

A. Rossel [2]) empfiehlt für Zündhölzer ein Gemisch von:

Chlorsaurem Kalium	53,8
Arabischem Gummi	10,0
Tragantgummi	3,0
Braunstein	6,0
Eisenoxyd	6,0
Glaspulver	12,0
Doppeltchromsaurem Kalium .	5,0
Schwefel	3,0
Kreide oder Colophonium . .	1,2
	100,0

Für die Anstreichfläche werden 5 Th. Schwefelantimon, 3 Th. amorpher Phosphor, 1,5 Th. Braunstein und 4 Th. Leim gemischt. Als Ueber-

1) Industrieblätter 1875 p. 278.
2) Chem. Zeit. 1881 p. 196.

tragungsmittel der Flamme auf das Holz empfiehlt sich Paraffin, welchem nur im Freien Schwefel vorzuziehen ist, da dessen Flamme den Luftzug besser verträgt. — A. Roller in Berlin (*D. R. P. Nr. 14,811) construirte einen Trockenapparat für Zündhölzer.

Sicherheitsfeueranzünder. C. A. Greiner in Nürtingen, Württemberg (D. R. P. Nr. 12,186), schmilzt 300 Th. Harz bezieh. Colophonium, 15 Th. Rohparaffin mit 15 Th. fettem Oel, mischt 100 Th. gemahlene Korkabfälle und 75 Th. Sägespäne zu und presst in entsprechende schmale Streifen, welche an der Spitze mit einer Zündmasse versehen sind, bestehend aus 4 Th. chlorsaurem Kalium, 2 Th. chromsaurem Kalium, 2 Th. Mennige, 1 Th. Schwefel, 1 Th. Kreide, 1 Th. Keupersandstein und 1 Th. Gummiarabicum. Die Packete sind mit einer Reibfläche versehen aus 1 Th. amorphem Phosphor, 1 Th. Schwefelantimon und 1 Th. Schwefelkies.

Statistik. Nach O. Laddey arbeiteten im vorigen Jahre in

Deutschland	212	Zündholzfabriken,
Oesterreich-Ungarn . .	150	„
Schweden-Norwegen .	43	„
der Schweiz	24	„
Belgien und Holland .	10	„
und in Dänemark . .	5	„

Deutschland, welches jährlich etwa 60,000 Millionen Stück Zündhölzer fabricirt, ist in der Produktion leider nicht mehr ausdehnungsfähig, weil es durch die Ungunst der Zollverhältnisse nahezu auf seinen eigenen Markt beschränkt ist. Mit Frankreich, das uns zudem mit der Abtretung von Elsass-Lothringen eine unverhältnissmässig grosse Anzahl von Zündholzfabriken, deren Erzeugnisse nun ebenfalls hier verbraucht werden müssen, ins Reich gebracht hat, ist uns der Verkehr sogar gänzlich abgeschnitten. In diesem Staate nämlich, welcher übrigens für Jahr und Kopf der Bevölkerung nur 1800 Zündhölzer verbraucht, während jeder Deutsche durchschnittlich deren 2000 verbraucht, ist die Zündholzindustrie seit dem Jahre 1872 Staatsmonopol geworden, welches eine französische Gesellschaft, die „compagnie générale des allumettes chimiques“, für ein jährliches Entgeld von 16 Millionen Frcs. gepachtet hat. Diese Gesellschaft verarbeitet jährlich in 12 Fabriken 45,000 Kubikm. Holz, 1000 Tonnen Schwefel, 300 Tonnen Stearin, 360 Tonnen Phosphor und zu den Schachteln 2500 Tonnen Pappe.

Literatur.

Von den im Berichtsjahre erschienenen Werken sind noch folgende als besonders empfehlenswerth nachzutragen:

Rud. Arendt: Technik der Experimentalchemie; Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente (Leipzig, L. Voss).

K. Birnbaum: Kurzes erläuterndes Wörterbuch zu der siebenten Auflage von Otto-Birnbaum's Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn).

C. Stölzel: Die Metallurgie. 6. Lieferung: Specieller Theil der Metallgewinnung (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn).

Autoren-Register.



Sach-Register.

Leipzig. Walter Wigand's Buchdruckerei.

